

POLYDIALKYLSILOXANE / POLYAMIDE COPOLYMER, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND VARIOUS MATERIALS**Publication number:** WO0009587**Publication date:** 2000-02-24**Inventor:** HAYASAH AKIO (JP); SHIINO DAIJIRO (JP); AKASHI MITSURU (JP); HOSOTANI RYUZO (JP); SONODA KENSAKU (JP)**Applicant:** NOF CORP (JP); HAYASAH AKIO (JP); SHIINO DAIJIRO (JP); AKASHI MITSURU (JP); HOSOTANI RYUZO (JP); SONODA KENSAKU (JP)**Classification:****- international:** **A61K8/896; A61K8/898; A61L27/18; A61Q1/10; A61Q3/02; C08G69/42; C08G77/455; A61K8/72; A61L27/00; A61Q1/02; A61Q3/02; C08G69/00; C08G77/00;** (IPC1-7): C08G69/42; A61K7/00**- European:** C08G77/455; A61K8/898; A61L27/18; A61Q1/10; A61Q3/02; C08G69/42**Application number:** WO1999JP04388 19990813**Priority number(s):** JP19980229629 19980814**Also published as:**

EP1116740 (A1)

US6503632 (B1)

Cited documents:

JP8059826

JP62223228

JP2269122

Report a data error here**Abstract of WO0009587**

A novel polydialkylsiloxane/polyamide copolymer which is excellent in biocompatibility, mechanical strength, and thermal moldability and usable in medical, ophthalmic, cosmetic, or electronic materials and has a backbone represented by the formula (4) and terminated at one end by a group represented by the formula (5) and at the other end by a group represented by the formula (6): (4) $-(NH-A-NHCO-B-CO)_m-$ (5) $-NH-A-NH-X<2>$ (6) $-X<1>$ wherein the divalent members represented by A comprise those represented by $-R<1>-(Si(R<2>)(R<3>)-O)_n-Si(R<2>)(R<3>)-R<1>-$ and those which are C1-20 organic groups in a ratio of 1:(0.01-100), and up to 10 % of the terminal members represented by $X<1>$ and $X<2>$ are hydrogen atoms.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



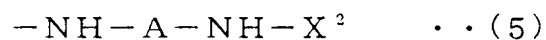
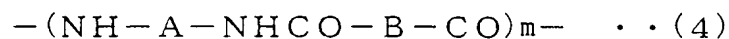
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08G 69/42, A61K 7/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/09587</p> <p>(43) 国際公開日 2000年2月24日(24.02.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04388</p> <p>(22) 国際出願日 1999年8月13日(13.08.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/229629 1998年8月14日(14.08.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本油脂株式会社(NOF CORPORATION)[JP/JP] 〒150-0013 東京都渋谷区恵比寿4丁目20番3号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 林 昭男(HAYASHI, Akio)[JP/JP] 〒277-0831 千葉県柏市根戸421-3 Chiba, (JP) 椎野太二郎(SHIINO, Daijiro)[JP/JP] 〒305-0821 茨城県つくば市春日2-26-2 Ibaraki, (JP) 明石 満(AKASHI, Mitsuru)[JP/JP] 〒891-0103 鹿児島県鹿児島市皇徳寺台2-14-6 Kagoshima, (JP) 細谷竜三(HOSOTANI, Ryuzo)[JP/JP] 〒305-0045 茨城県つくば市梅園2-24-5 Ibaraki, (JP) 園田賢作(SONODA, Kensaku)[JP/JP] 〒305-0821 茨城県つくば市春日2-17-14 Ibaraki, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 酒井 一(SAKAI, Hajime) 〒102-0083 東京都千代田区麹町5丁目7番地 秀和紀尾井町TBRビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: POLYDIALKYL SILOXANE / POLYAMIDE COPOLYMER, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND VARIOUS MATERIALS</p> <p>(54)発明の名称 ポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体、その製造方法及び各種材料</p> <p>(57) Abstract A novel polydialkylsiloxane/polyamide copolymer which is excellent in biocompatibility, mechanical strength, and thermal moldability and usable in medical, ophthalmic, cosmetic, or electronic materials and has a backbone represented by the formula (4) and terminated at one end by a group represented by the formula (5) and at the other end by a group represented by the formula (6): (4) $-(NH-A-NHCO-B-CO)_m-$ (5) $-NH-A-NH-X^1$ (6) $-X^1$ wherein the divalent members represented by A comprise those represented by $-R^1-(Si(R^2)(R^3)-O)_{n1}-Si(R^2)(R^3)-R^1-$ and those which are C_{1-20} organic groups in a ratio of 1:(0.01-100), and up to 10 % of the terminal members represented by X^1 and X^2 are hydrogen atoms.</p>		

(57)要約

生体適合性、機械的強度、熱成形性に優れ、医療用材料、眼科用材料、化粧品又は電子材料に使用可能な新規な共重合体等であって、式(4)の主鎖、式(5)の末端及び式(6)の他方の末端を有し、



共重合体中のAとしての $-R^1-(Si(R^2)(R^3)-O)_{n^1}-Si(R^2)(R^3)-R^1-$ と、Aとしての炭素数1～20の二価の有機基との組成比が1:0.01～100の範囲であり、且つ X^1 、 X^2 が水素原子である割合が、全末端に対して10%以下であるポリジアルキルシロキサナーポリアミド共重合体、その製造法、及び各種用途。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア			TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュー・ジーランド		

明細書

ポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体、その製造方法及び各種材料
技術分野

本発明は、新規なポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体、その製造方法、並びに該共重合体を用いた、コンタクトレンズ、眼内レンズ等の眼科用材料、抗血栓材料等の医療用材料、各種化粧品組成物又は電子材料等の各種材料に関する。

従来の技術

ポリジメチルシロキサンに代表されるシロキサンポリマーは優れた生体適合性及び気体透過性等の機能を有しており、医療分野における様々な用途が期待され、一部実施されている。しかし、従来のシロキサンポリマーは強度的に問題があり、その用途が限定されている。

そこで、強度的に優れるアルキルアミド基、特に芳香族系のポリアミド(アラミド)等のアラミドセグメントと、前記生体適合性等に優れるシロキサンセグメントとの両者を有するポリマーの開発が行われている。

例えば、シロキサンポリマーとアラミドとをブロック共重合して複合化したポリマー(特開平1-12384号公報)が提案され、このポリマーが生体適合性材料として優れること(特開平2-203863号公報及び特開平5-285216号公報)、並びにこのポリマーがコンタクトレンズ用材料として利用できること(特開平6-313864号公報)が提案されている。

このようなシロキサンーアラミド共重合体は、その製造方法を検討する限り、いずれも末端に少なからずフリーのアミノ基が数十%残存した材料である。また、これら共重合体の生体適合性試験は、シロキサンーアラミド共重合体の有するアラミドセグメントが溶解しうる溶媒系に限られているため、N,N-ジメチルアセトアミド(以下DMAcと略記する)、ジメチルホルムアミド(以下DMFと略記する)等の溶媒を用いた、溶媒キャスト法によって成形したフィルムを評価したものである。

一般に、溶媒キャスト法によって得られた成形体は、ポリマーのガラス転移

温度以上に加熱し、更に減圧し溶媒除去処理を行うことによって溶媒はほとんど除去される。しかし、高い極性を有し、比較的高沸点であるDMFやDMAc等の溶媒を用いる場合、医療材料として問題のないレベルにまでこれら溶媒を除去することは極めて困難である。このため、医療材料に用いる場合には、溶媒を用いずに共重合体を加熱成形できることが望ましく、十分な熱安定性を有することが要求される。

しかし、前述の従来提案されているシロキサンポリマーとアラミドとをブロック共重合して複合化したポリジアルキルシロキサン-ポリアミド共重合体は、溶媒キャスト法で成形後、溶媒を完全に飛散させるために、または加熱流動性を試験するために一定以上の温度に加熱すると、淡黄色、更には褐色に着色するという問題がある。また、加熱乾燥した後に再度同じ溶媒に溶解させようとしても架橋反応等が生じて溶解できないという問題がある。更に、高温に加熱すると液状のシロキサン成分が分解反応等を起こして溶出するという問題が生じることが判ってきている。従って、このようなポリマーの加熱成形には、温度コントロールや加熱時間等に十分な注意を払う必要がある。更に、これらのポリマーは、加熱成形が困難であり、しかも、ポリマー中に不可避免的に含有される溶媒を除去するための加熱処理も困難であるため、眼科用材料や医療用材料へ応用できない。

ところで、Surface and interface analysis, Vol. 10, p416-423(1987)及びSurface and interface analysis, Vol. 13, p233-236(1988)には、シロキサン側鎖を有するアクリレートポリマーからなるコンタクトレンズの表面を親水化するためにプラズマ照射する報告がなされている。また、高分子論文集、第42巻、841-847頁(1985)にも、シリコーンラバーのコンタクトレンズの表面を親水化するためにプラズマを照射する報告がなされている。しかし、このような処理を行っても長期間の親水性の保持は困難であり、しかもタンパク質の付着が激しくなるという問題点も報告されている。

Polymer Journal, Vol. 20, p485-491(1988)には、ポリジメチルシロキサンに電子線を80Mradまで照射してもガス透過性への影響は全くなく、このことより80Mrad程度の強度の電子線では化学構造に対する架橋も分解も起こらな

いことが報告されている。一方、Adhesion, Vol. 34, p201-209(1991)には、ポリジメチルシロキサンに電子線を照射し、その膨潤度(溶解性)の試験より、20 KGy(= 2 Mrad)以下では完全溶解するが、50 KGy(= 5 Mrad)以上では架橋が観測されるという報告がなされている。また、このような電子線照射により、貯蔵弾性率(G')、損失弾性率(G'')が大きくなることも報告されている。

しかしながら、このようなエネルギー線照射による報告は、全てシロキサンポリマーに関するものであり、前記ポリジアルキルシロキサン-ポリアミド共重合体の成形物に対するエネルギー線照射による物性改善については報告がない。

前記ポリジアルキルシロキサン-ポリアミド共重合体は、シロキサンポリマーの主に強度的欠点を補うためにシロキサン連鎖中にアラミドセグメントをマルチブロック型に導入したものである。これは溶媒キャストや加熱成形品そのまま、アラミドセグメント間の相互作用によって、シロキサンポリマー単独に比して強度を大幅に向上させることができる。しかし、ポリジアルキルシロキサン-ポリアミド共重合体中のアラミドセグメントとシロキサンセグメントとの組成比による影響は、アラミド由来の強度と、シロキサン由来の酸素透過性や生体親和性等の機能とがトレードオフの関係にある。従って、より高いトータル性能を目標とする場合には、組成比以外の物性改善が必要である。

ポリアミドは、そのアミド結合により比較的良好な親水性を示すが、ポリジアルキルシロキサン-ポリアミド共重合体のように、シロキサン系のポリマーと複合化している場合、シロキサンセグメントの分子レベルでの動き易さから材料表面はシロキサンセグメントが覆っており、極めて疎水性の高い材料となることが知られている。医療用材料においてはその用途によって必ずしも親水性であることは必要でないが、コンタクトレンズ用材料等の場合には、目への装用感や、長時間使用による眼球角膜組織への融着等を防ぐ意味からも親水性である必要がある。例えば、シリコーンエラストマーによるコンタクトレンズが、従来、実用化されたこともあったが、親水性の付与が不十分であることにより失敗している。

従って、疎水性の高いポリジアルキルシロキサン-ポリアミド共重合体成形物の用途を拡大するためには、この共重合体成形物の表面に親水性を付与する必

要がある。しかし、ポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体成形物の親水性を改善する方法については従来提案がない。

一方、ホスホリルコリン誘導体基を有する共重合体は、防汚性、親水性及び生体適合性に優れるため様々な研究がなされている。例えば、ホスホリルコリン誘導体基を有する単量体を共重合して共重合体を得る方法、該官能基を有する共重合体を基体にコーティングする方法、反応基を有する材料に該官能基を有する共重合体を化学的に結合する方法(特開平3-39309号公報、特表平6-502200号公報、特開平5-70321号公報、特許第2593993号公報、特開平9-3132号公報、特表平7-502053号公報、特開平5-1177119号公報、特開平4-283653号公報、^{*} Y. Iwasaki, K. Ishihara, N. Nakabayashi, C. Khang, J. H. Jeon, J. W. Lee, and H. B. Lee, J. Biomater. Sci., Polym, Edn., 9(8), p801-816(1998)”)が知られている。

しかし、ポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体上に、該官能基を有する共重合体をコーティングし、化学結合させうる点については知られていない。

更に、ポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体の合成において、原料としてジカルボン酸化合物とジアミノ化合物とを用いた場合に使用される溶媒としては、ピリジン等の溶媒、これに加えてジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル、ジメチルホルムアミドが提案されているに過ぎない(特開平6-329791号公報、特公平1-23490号公報、特開平7-292342号公報)。また、原料としてジカルボン酸クロリド化合物とジアミノ化合物とを用いた場合に使用される溶媒としては、クロロホルムが報告されているに過ぎない(特公平1-23490号公報、特開平1-123824号公報、特許第2743432号公報、特開平6-313864号公報、特開平5-285216号公報、特開平7-292342号公報、特開平11-80360号公報)。

眼科用材料として、例えば、眼内レンズは、種々の原因で白内障になって混濁

した水晶体を置き換えるためのもので、最近は手術法として、小切開創による、超音波水晶体乳化吸引技術と柔軟性を持った材料からなる眼内レンズを組合せたものに改良されてきている。

ところで、柔軟性を有する光学部、該光学部を保持する複数の保持部とを有する眼内レンズには、スリーピース型、ワンピース型があり、各々素材の異なる光学部と保持部の接続形態によって分類されている。また最近、光学部と保持部とが一体化した、いわゆるプレートレンズも知られている。

柔軟レンズに用いられる材料は軟性であるため、機械加工、特に従来のPMM Aからなる硬質レンズのように、切削加工及び研磨加工ができない。そのため、光学部成形材料である、モノマー、プレポリマー、オリゴマー等を型内で重合するキャストモールド法によって光学部が得られている。また、支持部の取り付け方法も従来のように光学部に機械的に小孔を作ることもしないため、従来とは異なる手法を用いなければならないという問題がある。

発明の開示

本発明の目的は、生体適合性及び機械的強度に優れると共に、熱成形性にも優れ、広範囲に及ぶ医療用材料、眼科用材料、化粧品又は電子材料に使用可能な新規なポリジアルキルシロキサン-ポリアミド共重合体及びその製造方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、生体適合性及び機械的強度に優れると共に熱成形性にも優れ、製造時に不可避免的に含有される溶媒が実質的に除去されうる、また透明性を維持しうる、広範囲に及ぶ医療用材料、眼科用材料、化粧品又は電子材料に使用可能な成形物を提供することにある。

本発明の他の目的は、生体適合性及び機械的強度に優れると共に熱成形性及び親水性にも優れ、製造時に不可避免的に含有される溶媒が実質的に除去され、また透明性を維持しうる、コンタクトレンズ又は眼内レンズ等の眼科用材料、又は抗血栓材料等の医療用材料を提供することにある。

本発明の更に別の目的は、皮膚に塗布することにより、優れた耐水性、耐油性及び耐久性を示し、また、紫外線遮蔽性に優れ、しかも毛髪等の形状維持に優れ、

各種化粧品に利用可能な化粧品組成物を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、透明性等の光学特性に優れると共に、熱成形性、及び機械的特性に優れ、且つ絶縁性を示し、各種電気・電子・光学分野に利用可能な電子材料を提供することにある。

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した。その結果、両末端にアミノ基を有するシロキサンオリゴマー、芳香族ジアミノ化合物、脂肪族ジアミノ化合物、芳香族ジカルボン酸クロリド又は脂肪族ジカルボン酸クロリドを適当な仕込み組成、仕込み手順で反応させた後、得られた共重合体の末端に残存するアミノ基の一部若しくは全部を、アシル化处理した後、アルキルアミド化することによって、若しくはジカルボン酸クロリドを反応させた後、水酸基及び／又はアミノ基を有する化合物を反応させることによって、生体適合性、高気体透過性に優れ、且つ機械的強度を合わせ持たせることが可能であり、しかも化学的、熱的、機械的ストレス下で、アミノ基、カルボン酸クロリド基又はカルボン酸基が活性点となって起こる架橋、分解といった反応が抑制しうる新規なポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体が見出され、本発明を完成した。

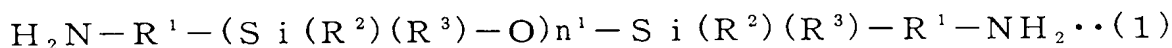
また、ポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体の合成に使用する重合溶媒として、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジグライム、アセトニトリル、ジメトキシエタン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル及びこれらの混合物からなる群より選択される溶媒を用いることで、透明性が高く、熱成形性に優れた共重合体が見出され、本発明を完成した。

更に、この新規なポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体の成形物が、機械的ストレスに対して安定であり、経時的な安定性も増し、変色や劣化にも大きな改善がみられること、更には親水性の付与が容易なことを見出し本発明の成形物、眼科用材料、医療用材料及び電子材料を完成した。

更にまた、この新規なポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体及び成形物を各種化粧品に配合することによって、優れた耐水性、耐油性及び耐久性を示し、また、優れた紫外線遮蔽性を示し、しかも毛髪等の形状維持に効果的であ

ることを見出し本発明の化粧品組成物を完成した。

本発明によれば、式(1)で表される、両末端にアミノ基を有し、且つジアルキルシロキサン連鎖を有するアミノ化合物と、



(式中 R^1 は、炭素数1～10の二価の有機基を示し、 R^2 及び R^3 は、同一若しくは異なる基であって、炭素数1～7の有機基を示し、 n^1 は5～200の整数を示す。)

式(2)で表されるジアミノ化合物と、



(式中 A^1 は炭素数1～20の二価の有機基を示す。)

式(3)で表されるジカルボン酸クロリドと、

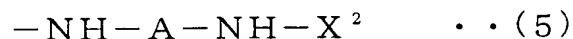
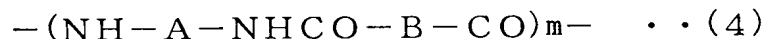


(式中 B は、炭素数1～20の二価の有機基を示す。)

を重合反応させて、共重合体中の $-\text{R}^1-(\text{Si}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-\text{O})_{n^1}-\text{Si}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-\text{R}^1-$ と、 $-\text{A}^1-$ との組成比が1:0.01～100の範囲であり、且つ末端がアミノ基を含むポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体(A)を得た後、得られた共重合体(A)に、炭素数2～8のアシルクロリドを反応させて得たポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体が提供される。

また本発明によれば、式(1)で表される、両末端にアミノ基を有し、且つジアルキルシロキサン連鎖を有するアミノ化合物と、式(2)で表されるジアミノ化合物と、式(3)で表されるジカルボン酸クロリドとを重合反応させて、共重合体中の $-\text{R}^1-(\text{Si}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-\text{O})_{n^1}-\text{Si}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-\text{R}^1-$ と、 $-\text{A}^1-$ との組成比が1:0.01～100の範囲であり、且つ末端がアミノ基を含むポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体(A)を得た後、得られた共重合体(A)に、式(3)で表されるジカルボン酸クロリドを反応させ、次いで、炭素数1～8の一価の水酸基含有化合物、炭素数1～8の一価のアミノ基含有化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される化合物を反応させて得たポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体が提供される。

更に本発明によれば、式(4)で表される主鎖、式(5)で表される末端及び式(6)で表される他方の末端で表される共重合体であって、



式中 X^1 及び X^2 は、 $-\text{COR}^4$ 、 $-\text{CO}-\text{B}-\text{COR}^5$ (但し、 R^4 は炭素数1～7の有機基を示し、 R^5 は、水酸基、 $-\text{OR}^6$ 又は $-\text{NHR}^6$ (但し、 R^6 は、炭素数1～7の有機基を示す)を示し、 B は、炭素数1～20の二価の有機基を示す。)又は水素原子を示す。 A は、 $-\text{R}^1-(\text{Si}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-\text{O})_{n^1}-\text{Si}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-\text{R}^1-$ (但し、 R^1 は炭素数1～10の二価の有機基を示し、 R^2 及び R^3 は同一若しくは異なる基であって、炭素数1～7の有機基を示し、 n^1 は5～200の整数を示す)又は炭素数1～20の二価の有機基を示す。 B は、炭素数1～20の二価の有機基を示す。 m は5～200の整数を示す。)

共重合体中の A としての $-\text{R}^1-(\text{Si}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-\text{O})_{n^1}-\text{Si}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-\text{R}^1-$ と、 A としての炭素数1～20の二価の有機基との組成比が1:0.01～100の範囲であり、且つ共重合体中の X^1 及び X^2 が水素原子である割合が、全末端に対して10%以下であるポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体が提供される。

更にまた本発明によれば、前記ポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体の製造方法であって、

式(4)で表される主鎖、式(5)で表される末端及び式(6)で表される他方の末端で表され、 A としての $-\text{R}^1-(\text{Si}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-\text{O})_{n^1}-\text{Si}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-\text{R}^1-$ と、 A としての炭素数1～20の二価の有機基との組成比が1:0.01～100の範囲である共重合体(A)を得た後、以下の工程(I)又は工程(II)を行うポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体の製造方法が提供される。

工程(I): 共重合体(A)に、炭素数2～8のアシルクロリドとを反応させて、共重合体(A)中の X^1 及び X^2 の水素原子をアルキルアミド化し、得られる共重合体中の末端全体に対して、前記 X^1 及び X^2 が水素原子である割合を10%以下とする工程、

工程(Ⅱ)：共重合体(A)に、式(3)で表されるジカルボン酸クロリドを反応させ、次いで、炭素数1～8の一価の水酸基含有化合物、炭素数1～8の一価のアミノ基含有化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される化合物を反応させて、共重合体中の X^1 及び X^2 の水素原子である割合を10%以下とする工程。

また本発明によれば、前記ポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体の少なくとも1種を含む成形材料を成形することによって得られた成形物が提供される。

更に本発明によれば、前記成形物を含む眼科用材料又は医療用材料が提供される。

更にまた本発明によれば、前記ポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体、及び前記成形物の少なくとも1種を含む化粧品組成物又は電子材料が提供される。

図面の簡単な説明

図1は、実施例8で行ったP-17-70のキャスト膜の熱重量分析結果の温度と、キャスト膜の重量減少(%)との関係を示すグラフである。

図2は、実施例8で行った各キャスト膜の120℃での乾燥時間と残存溶媒重量との関係を示すグラフである。

図3は、実施例8で行ったP-17-70を用いたキャスト膜、及び実施例9で行ったP-17-70を用いたフィルムの示差走査熱量分析機による測定結果を示すグラフである。

図4は、実施例10で行った電子線照射後のフィルムの動的粘弾性測定結果を示すグラフである。

図5は、実施例10で行った電子線照射前のフィルムの動的粘弾性測定結果を示すグラフである。

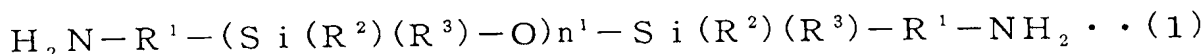
図6は、実施例10で行った電子線照射(20、30、50及び70Mrad)したフィルムのTGの測定結果を示すグラフである。

図7は、実施例15で行った紫外可視吸収スペクトルの測定結果を示すグラフである。

発明の好ましい実施の態様

以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明のポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体(以下本発明の共重合体という)は、式(1)で表される、両末端にアミノ基を有し、且つジアルキルシロキサン連鎖を有するアミノ化合物と、



式(2)で表されるジアミノ化合物と、



式(3)で表されるジカルボン酸クロリドと

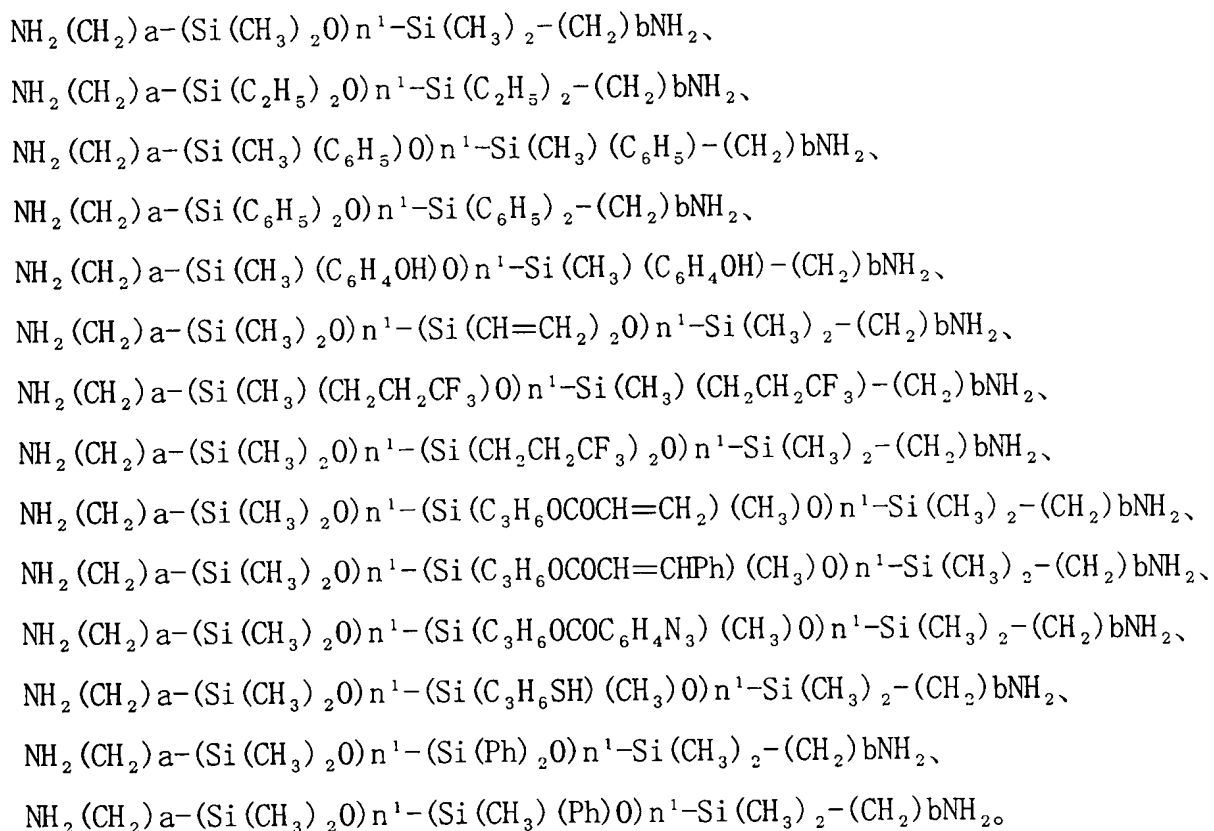


を重合反応させて、共重合体中の $-\text{R}^1-(\text{Si}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-\text{O})_{n^1}-\text{Si}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-\text{R}^1-$ と、 $-\text{A}^1-$ との組成比が1:0.01~100の範囲であり、且つ末端がアミノ基を含むポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体(A)を得た後、得られた共重合体(A)に、炭素数2~8のアシルクロリドを反応させるか、若しくは共重合体(A)に、式(3)で表されるジカルボン酸クロリドを反応させ、次いで、炭素数1~8の一価の水酸基含有化合物、炭素数1~8の一価のアミノ基含有化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される化合物を反応させることにより得られ、いずれの方法によっても得られる共重合体は、末端が同様に処理された共重合体である。前記共重合体(A)に、式(3)で表されるジカルボン酸クロリドを反応させることにより、末端が酸クロリドであるポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体等ができる。

式(1)において、 R^1 は、p-フェニレン基、o-フェニレン基、m-フェニレン基、4,4'-ジフェニレンエーテル基、4,3'-ジフェニレンエーテル基、4,4'-ジフェニレン基、4,3'-ジフェニレン基、4,4'-フェニレンジメチレン基、4,4'-チオジフェニレン基、4,3'-チオジフェニレン基、4,4'-プロピレンジフェニレン基、4,3'-プロピレンジフェニレン基、4,4'-メチレンジフェニレン基、4,3'-メチレンジフェニレン基等の炭素数1~10の二価の有機基を示す。 R^2 及び R^3 は、同一若しくは異なる

基であって、メチル基、エチル基、フェニル基、ヒドロキシフェニル基、ビニル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、(メタ)アクリロイルオキシアルキル基、 β -フェニル(メタ)アクリロイルオキシアルキル基、アジドベンゾイルオキシアルキル基、メルカプトアルキル基等の炭素数1~7の有機基を示す。好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基、ヒドロキシフェニル基、ビニル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等が挙げられる。 n^1 は5~200の整数を示す。

式(1)で表されるアミノ化合物としては、以下の式で表されるオリゴマー等が好ましく挙げられ、使用に際しては単独若しくは混合物として用いることができる。但し、式中Phはフェニル基を示し、a及びbは、1~10の整数を示す。



式(1)で表されるアミノ化合物の調製法は特に限定されず、例えば、両末端にシリルヒドロキシル基を有し、予め目的の分子量を有するポリシロキサンを、パラジウム、ロジウム、ルテニウム等の金属化合物を触媒として使用して、3-アミノ-1-プロペン、4-アミノ-1-ブテン等の不飽和アミンと反応させて製

12

造する方法；前記不飽和アミンの代わりにアクリロニトリル等と反応させて、接触還元等によりアミノプロピル基等を導入する方法等が挙げられる。更に、一般にポリシロキサンの製造方法においてアミノアルキル基を有するジシロキサンを重合停止剤として用いて環状オリゴシロキサンを開環重合させても式(1)で表されるアミノ化合物が製造できる。

式(2)においてA¹は、p-フェニレン基、o-フェニレン基、m-フェニレン基、4,4'-ジフェニルエーテル基、4,3'-ジフェニルエーテル基、4,4'-ジフェニレン基、4,3'-ジフェニレン基、4,4'-フェニレンジメチレン基、4,4'-チオジフェニレン基、4,3'-チオジフェニレン基、4,4'-ジフェニルチオエーテル基、4,3'-ジフェニルチオエーテル基、4,4'-プロピレンジフェニレン基、4,3'-プロピレンジフェニレン基、4,4'-メチレンジフェニレン基、4,3'-メチレンジフェニレン基等の炭素数1~20の二価の有機基を示す。好ましくはp-フェニレン基、o-フェニレン基、m-フェニレン基、4,4'-ジフェニルエーテル基、4,3'-ジフェニルエーテル基、4,4'-ジフェニレン基、4,3'-ジフェニレン基、4,4'-ジフェニルチオエーテル基、4,3'-ジフェニルチオエーテル基等が挙げられる。

式(2)で表されるジアミノ化合物としては、p-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,3'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニレン、4,3'-ジアミノジフェニレン、4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4,3'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメチレン、4,3'-ジアミノジフェニルメチレン、4,4'-ジアミノジフェニルエチレン、4,3'-ジアミノジフェニルエチレン、4,4'-ジアミノジフェニルプロピレン、4,3'-ジアミノジフェニルプロピレン等が挙げられ、使用に際しては単独若しくは混合物として用いることができる。

式(3)においてBは、p-フェニレン基、o-フェニレン基、m-フェニレン基、4,4'-ジフェニレンエーテル基、4,3'-ジフェニレンエーテル基、

13

4, 4'-ジフェニレン基、4, 3'-ジフェニレン基、4, 4'-フェニレンジメチレン基、4, 4'-チオジフェニレン基、4, 3'-チオジフェニレン基、4, 4'-プロピレンジフェニレン基、4, 3'-プロピレンジフェニレン基、4, 4'-メチレンジフェニレン基、4, 3'-メチレンジフェニレン基等の炭素数1~20の二価の有機基を示す。好ましくはp-フェニレン基、o-フェニレン基、m-フェニレン基等が挙げられる。

式(3)で表されるジカルボン酸クロリドとしては、テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、フタル酸クロリド、4, 4'-オキシビス安息香酸クロリド、4, 3'-オキシビス安息香酸クロリド、4, 4'-ビス安息香酸クロリド、4, 3'-ビス安息香酸クロリド、4, 4'-チオビス安息香酸クロリド、4, 3'-チオビス安息香酸クロリド、4, 4'-メチレンビス安息香酸クロリド、4, 3'-メチレンビス安息香酸クロリド、4, 4'-エチレンビス安息香酸クロリド、4, 3'-エチレンビス安息香酸クロリド、4, 4'-プロピレンビス安息香酸クロリド、4, 3'-プロピレンビス安息香酸クロリド等が挙げられ、使用に際しては単独若しくは混合物として用いることができる。

前記式(1)で表されるアミノ化合物と、式(2)で表されるジアミノ化合物と、式(3)で表されるジカルボン酸クロリドとを重合反応させる際の仕込み割合及び条件は、共重合体中の $-R^1-(Si(R^2)(R^3)-O)_n^1-Si(R^2)(R^3)-R^1-$ と、 $-A^1-$ との組成比が1:0.01~100、好ましくは1:0.1~10の範囲である。

このような条件等は、例えば、特開平1-123824号公報、特開平6-313864号公報あるいは Macromolecules, Vol. 2, p4143(1989)に記載される方法等に準じて設定することができる。

例えば、式(1)で表されるアミノ化合物と、式(2)で表されるジアミノ化合物と、式(3)で表されるジカルボン酸クロリドとの仕込みモル比は、0.001~0.090:0.01~0.099:1、好ましくは0.01~0.90:0.10~0.99:1の範囲から適宜選択するのが望ましい。

前記重合反応は、例えば、DMF、DMAc、テトラヒドロフラン(以下TH

1 4

Fと略記する)、ジオキサン、アセトニトリル、ジメトキシエタン(以下DMEと略記する)、アセトン、メチルエチルケトン(以下、MEKと略記する)、ジグライム、酢酸メチル、酢酸エチル及びこれらの混合物からなる群より選択される溶媒中で行うことができる。特に混合溶媒の使用が好ましい。

反応順序は、式(2)で表されるジアミノ化合物と、式(3)で表されるジカルボン酸クロリドとを反応させた後に、式(1)で表されるアミノ化合物を反応させる方法、全てを同時に仕込んで反応させる方法のいずれでも良い。各成分の仕込み順序やタイミングを変えたり、仕込み比率を僅かにずらすことによって、また溶媒系を変えることによって生成する共重合体中のセグメントの連鎖、分子量等を変えることができる。

反応条件は、例えば、反応器内に窒素ガス又は空気等を通気することによって乾燥条件として、 $-80^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ で、0.1～100時間反応させる条件等で行うことができる。

前記重合反応により得られる共重合体(A)は、末端が、アミノ基、カルボキシル基、カルボン酸又はカルボン酸エステル等であって、且つ分子量が種々のものの混合物である。通常、末端アミノ基である割合は、全末端に対して好ましくは50%程度、通常、10%を超え、50%以下であり、分子量は、数平均分子量で5000～1000000の範囲が好ましい。

本発明の共重合体を製造するには、得られた共重合体(A)を、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド等の炭素数2～8のアシルクロリドと反応させるか、若しくは、得られた共重合体(A)を式(3)で表されるジカルボン酸クロリドと反応させた後に、炭素数1～8の一価のアルコール等の炭素数1～8の一価の水酸基含有化合物、炭素数1～8の一価のアミン等の炭素数1～8の一価のアミノ基含有化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される化合物を反応させることによって、いずれも末端を同様に処理して得ることができる。

これらの反応は、前記重合反応に用いる溶媒として例示した溶媒中で行なうことができる。例えば、アシルクロリド又はジカルボン酸クロリドの仕込量は、前記共重合体(A)の末端に残存するアミノ基の割合に応じて適宜選択することができる。

きる。例えば、アシルクロリド又はジカルボン酸クロリドの仕込量は、共重合体の末端に残存するアミノ基の当量～10倍当量程度が好ましい。これらの反応条件は、好ましくは -80°C ～ 60°C で、1分間～2時間反応させる条件等で行うことができる。反応終了後、炭素数1～8のアルコールを加えることで重合末端に官能基が残存することを避けることができる。

反応物の精製には、反応溶液中に炭素数1～8のアルコール、水又はこれらの混合物を加え、加熱後、冷却、濾過する方法、炭素数1～8のアルコール、水又はこれらの混合物に、反応溶液を滴下し、加熱後、冷却、濾過する方法、これらの工程を繰り返して単離精製する方法等が挙げられる。

前述の方法により得られる本発明の共重合体の分子量は、特に限定されないが、好ましくは数平均分子量で5000～100000である。

本発明の共重合体は、得られた共重合体(A)に前記アシルクロリドを反応させ、好ましくは精製することによって、末端に残存する少なくともアミノ基の一部若しくは全部をアシルクロリド残基によって置換したもの、若しくは得られた共重合体(A)に、前記ジカルボン酸クロリドと反応させた後に、炭素数1～8の一価の水酸基含有化合物、炭素数1～8の一価のアミノ基含有化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される化合物を反応させ、末端に残存する少なくともアミノ基の一部若しくは全部をこれらの反応により置換したものであって、いずれも同様な共重合体である。

前記本発明の共重合体末端に残存するアミノ基を定量するには、例えば、一定時間、大気中等の酸素存在下で高温状態にさらすことによって生じる変色現象の度合いを観測することによって調べることができる。より定量的な方法としては、酸塩基滴定法やアミノ基と定量的に反応させて特定波長光の吸収や蛍光を生じる分子団を導入する方法が挙げられる。特に、アミノ酸やペプチド、タンパク質の検出、定量に用いられる以下の方法が高感度で信頼性が高く望ましい。

具体的には、フルオレセインイソチオシアネート(以下FITCと略記する)、テトラローダミンイソチオシアネート、フルオレサミン、ダンシルクロリド、o-フタル酸クロリド等の蛍光物質を適当な溶媒中で本発明の共重合体と反応させ

16

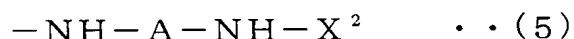
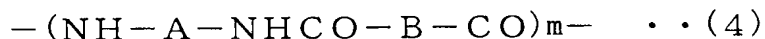
た後、未反応の蛍光色素を繰り返し洗浄して除去し、適当な溶媒に溶解して、所定波長での励起を行い所定の蛍光強度を測定する方法等が挙げられる。この際、濃度が濃い場合には吸収スペクトル(強度)を測定し、前記アシルクロリドを反応させる前の共重合体中に残存する末端アミノ基量を示す吸収スペクトル強度と、本発明の共重合体中に残存するアミノ基量を示す吸収スペクトル強度との比によってアミノ基残存率を算定することができる。本発明の共重合体としては、この吸収スペクトル強度比により算出した残存アミノ基量が、10%以下であることが好ましい。または変色現象の度合いを観測すること、すなわち得られた共重合体をほぼ一定膜厚のフィルムとし、所定温度(例えば300℃程度)に一定時間において吸収スペクトルの移動(カットオフ波長の長波長シフト)を定量的に測定することによって、ロット毎のアミノ基の残存率を定量的に評価することができる。同様な熱ストレスによる挙動を各種熱分析、熱機械分析等によって評価することもできる。

また、本発明の共重合体の全末端に対する残存するアミノ基の割合を測定するには、例えば、平均分子量から単位重量当たりのポリマー末端数を求め、アミノ基に特異的定量的に付加する分子団を導入したり、酸塩基滴定等によってアミノ基を定量する方法等が挙げられる。本発明の共重合体においては、この全末端に対する残存アミノ基の割合も、10%以下、特に0～5%が望ましい。

前記製造方法で得られる本発明の共重合体の中でも、式(4)で表される1種又は2種以上の主鎖、式(5)で表される末端、及び式(6)で表される他方の末端で表される共重合体であって、共重合体中のAとしての

$$-R^1-(Si(R^2)(R^3)-O)_n-Si(R^2)(R^3)-R^1-$$

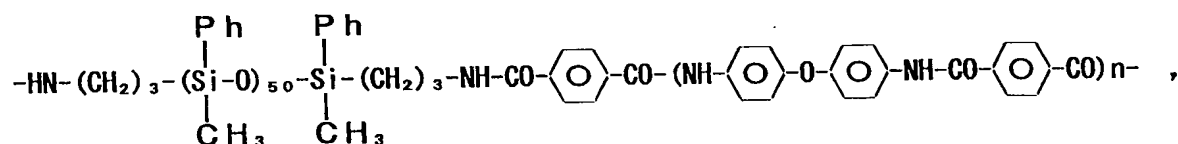
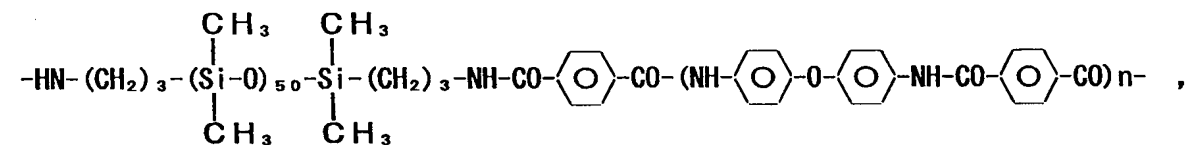
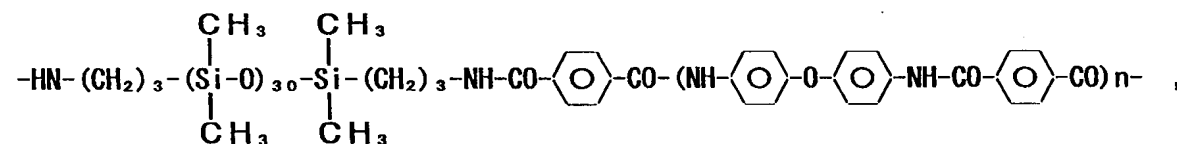
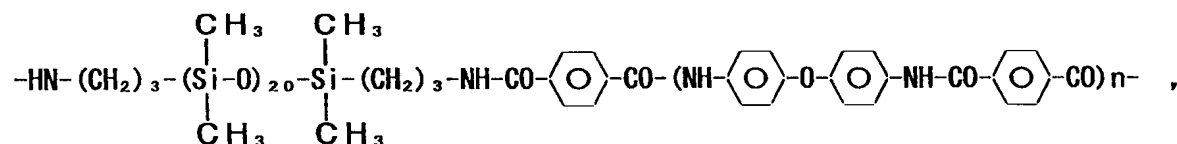
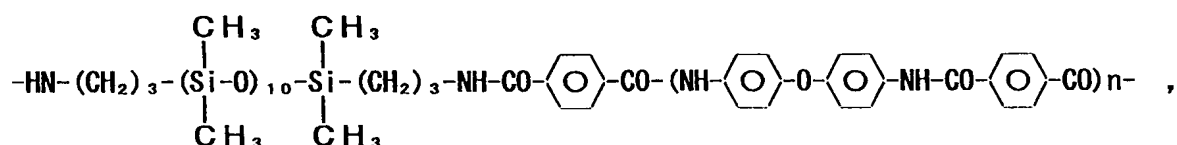
と、Aとしての炭素数1～20の二価の有機基との組成比が1:0.01～100の範囲であり、且つ共重合体中の全末端に対するX¹及びX²が水素原子である割合が、10%以下、好ましくは0～5%であるポリジアルキルシロキサン-ポリアミド共重合体が好ましい。



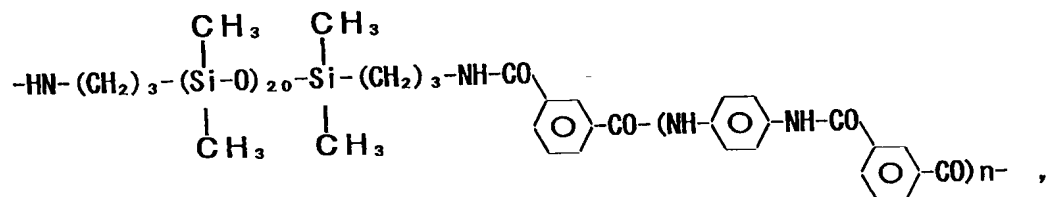
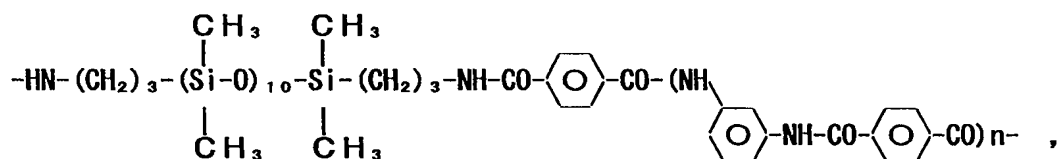
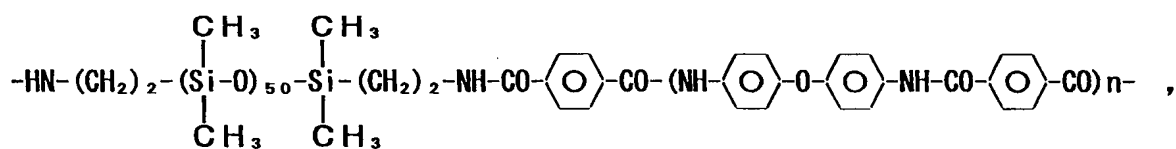
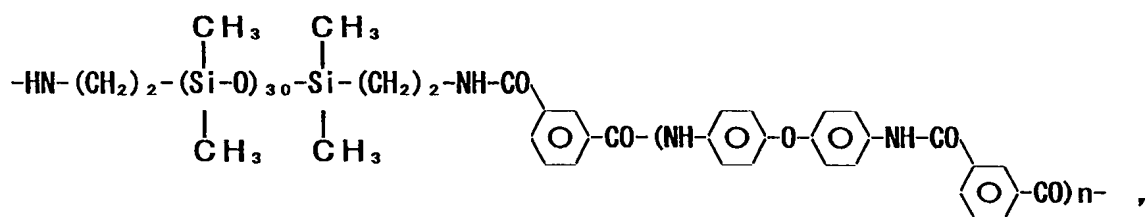
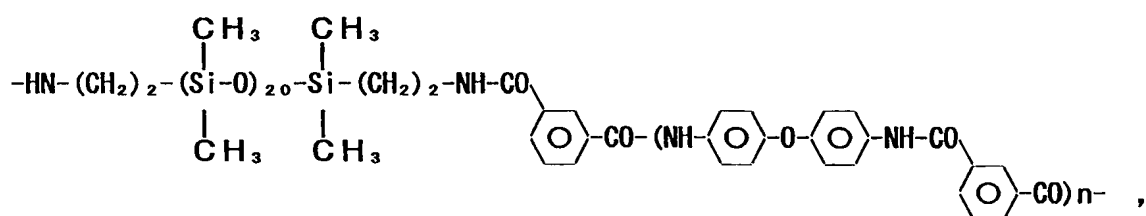
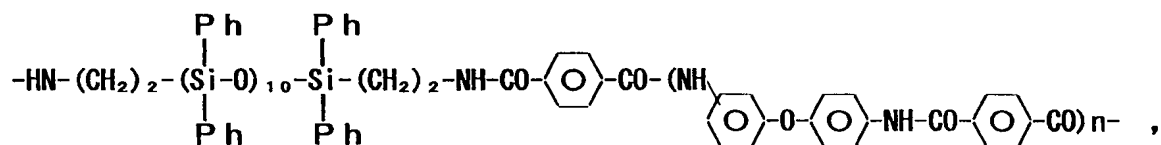
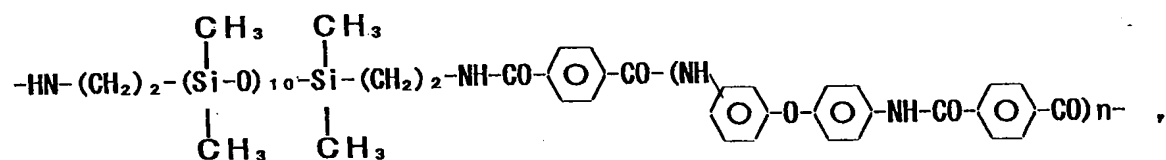
式中 X^1 及び X^2 は、 $-COR^4$ 、 $-CO-B-COR^5$ (但し、 R^4 は炭素数1～7の有機基を示し、 R^5 は、水酸基、 $-OR^6$ 又は $-NHR^6$ (但し、 R^6 は、炭素数1～7の有機基を示す)を示し、 B は、炭素数1～20の二価の有機基を示す。)又は水素原子を示す。 A は、 $-R^1-(Si(R^2)(R^3)-O)_n-Si(R^2)(R^3)-R^1-$ (但し、 R^1 は炭素数1～10の二価の有機基を示し、 R^2 及び R^3 は同一若しくは異なる基であって、炭素数1～7の有機基を示し、 n は5～200の整数を示す)又は炭素数1～20の二価の有機基を示す。 B は、炭素数1～20の二価の有機基を示す。 m は5～200の整数を示す。

これらの末端のアミノ基が減じられた共重合体は、実質的に溶媒が除去されるような条件で加熱成形した場合にも、実質的に着色されずに成形物を得ることができる。

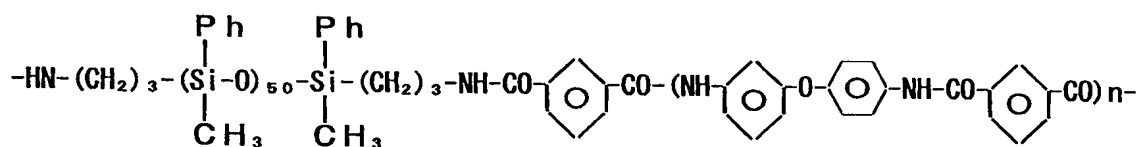
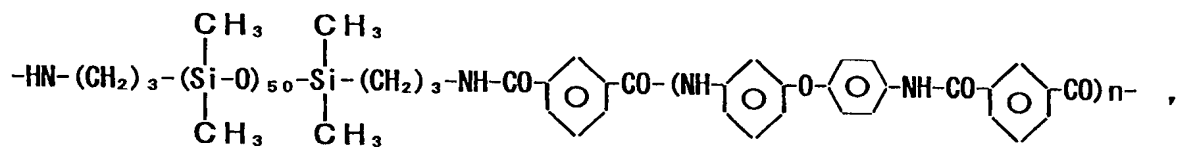
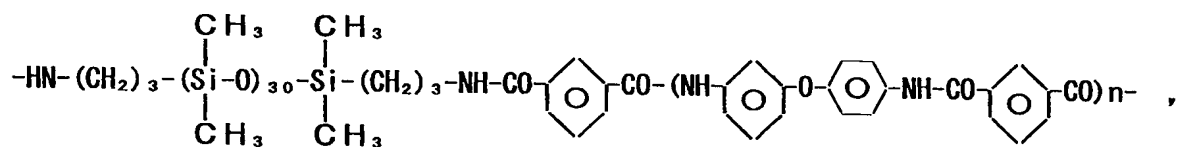
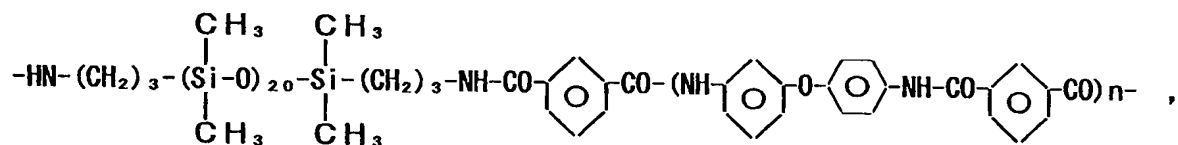
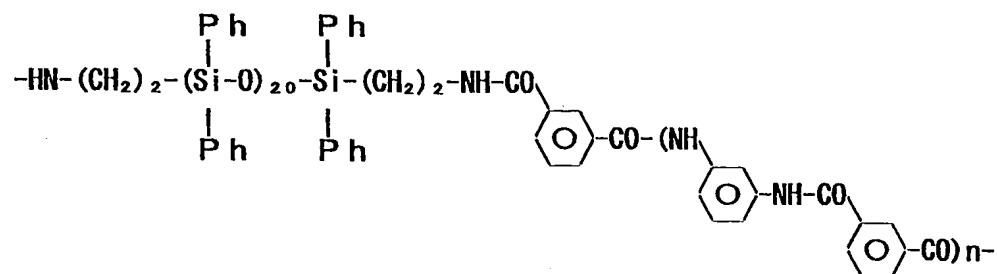
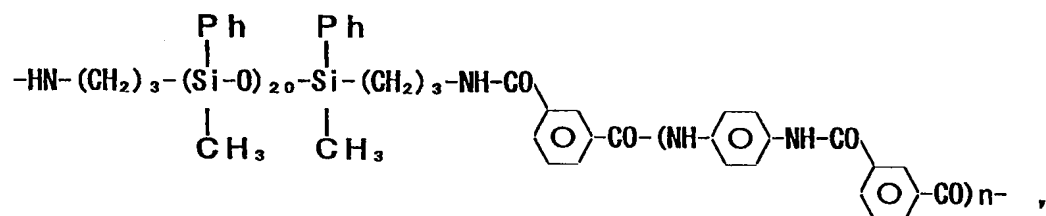
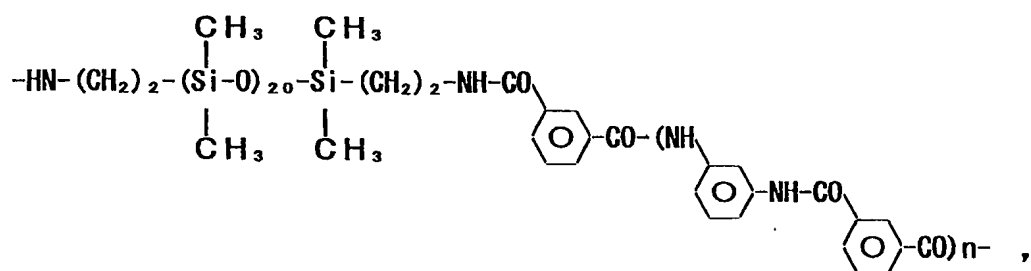
式(4)で示される主鎖としては、以下の式で示される構造、又はこれらを組合わせた構造等が好ましく挙げられる。但し、式中のPhはフェニル基を示す。



18



19



20

式(5)又は式(6)で表される末端における X^1 及び X^2 としては、特定割合以下の水素原子、若しくは以下に示す式で表される基が好ましく挙げられる。

$-\text{COCH}_3$ 、 $-\text{COCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$ 、
 $-\text{CO}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$ 、 $-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、
 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、
 $-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ 、
 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ 、 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ 、
 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_3$ 、
 $-\text{CO}-\text{B}-\text{COOH}$ 、 $-\text{CO}-\text{B}-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CO}-\text{B}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、
 $-\text{CO}-\text{B}-\text{COOC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{CO}-\text{B}-\text{COOC}_4\text{H}_9$ 、
 $-\text{CO}-\text{B}-\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{CO}-\text{B}-\text{COOC}_6\text{H}_{13}$ 、
 $-\text{CO}-\text{B}-\text{COOC}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{CO}-\text{B}-\text{CONHC}_2\text{H}_5$ 、
 $-\text{CO}-\text{B}-\text{CONHC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{CO}-\text{B}-\text{CONHC}_5\text{H}_{11}$ 、
 $-\text{CO}-\text{B}-\text{CONHC}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{CO}-\text{B}-\text{CONHC}_7\text{H}_{15}$

式中Bは、 $-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、
 $-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、
 $-\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、
 $-\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、
 $-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、
 $-\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、
 $-\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、
 $-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、
 $-\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、
 $-\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 又は $-\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4-$
 を示す。

本発明の共重合体は、前記主鎖及び末端の様々な組合わせによる混合物として得られる。

本発明の共重合体は製造後、乾燥することができる。乾燥条件としては、例え

21

ば、常圧下、室温～150℃、好ましくは70℃程度で1～20時間、好ましくは2～8時間乾燥し、その後、250℃以下で真空ポンプ減圧下、1～7日間乾燥する方法等が挙げられる。本発明の共重合体は、湿式成形法によって、繊維状、中空糸状、糸状等の所望形状に成形しながら凝固させることもできる。

本発明の成形物は、前記本発明の共重合体の少なくとも1種を含む成形材料を成形したものである。成形方法としては、例えば、フィルム成形体とする際の成形方法として、溶媒キャスト法が挙げられる。

溶媒キャスト成形の条件は、溶媒として、DMAc、DMF等を用い、成形材料を、本発明の共重合体を0.5～40重量%、好ましくは10重量%程度の濃度の溶液としてキャスト成形する方法が挙げられる。乾燥は、常圧下、室温～150℃、好ましくは70℃程度のホットプレート上で、1～20時間、好ましくは2～8時間粗乾燥し、その後、室温あるいは250℃以下の温度にて、真空ポンプ減圧条件下、1～7日間乾燥させることによってキャスト膜が得られる。キャスト法を用いた成形物の形状は、フィルムに限定されるものではなく、様々な形状であっても良い。

このキャスト法によって得られる成形物は、共重合体の組成によって、特に用いる溶媒が高極性であったり、高沸点である場合、その除去が困難で残存する恐れがある。従って、眼科用材料及び医療用材料以外の用途への使用が好ましい。

成形物中の残存溶媒を測定する方法としては、例えば、¹H-NMRでの溶媒由来の水素ピークを確認する方法がある。しかし、この方法は感度が低く数%程度で、ポリマーと溶媒との水素ピークが重ならないという条件の場合に行える。他の方法としては、熱重量分析(TG)や示差走査熱量分析(DSC)が挙げられる。前者はポリマーの分解温度まで昇温する過程で、ポリマー中の溶媒又はポリマー自身の重量変化を測定するものであるが、当然ポリマー中の残存溶媒が気化すれば飛散した溶媒量に相当する重量が測定できる。但し、他の不純物、例えば、水やポリマー自身の分解温度と重なる場合は判別不能となる。一方、後者は、ポリマーの分解温度まで昇温する過程で、ポリマー中の溶媒の気化に伴う熱量の収支を測定するもので、基本的にTGと同様であるが、高沸点で蒸発潜熱の大きな溶

2 2

媒を観測する場合には、非常に高感度での測定が可能である。

他の成形方法としては、加熱成形法が挙げられる。この加熱成形法は、製造時に不可避免的に残存する共重合体中の溶媒をほとんど若しくは実質的に除去しうるので、特に、コンタクトレンズ、眼内レンズ等の眼科用材料や医療用材料への製造に有用である。従来、提案されている、前記式(4)で示される主鎖を有し、且つ末端がアシルクロリドで処理されていない共重合体を用いて成形物を調製する場合には、加熱成形法は採用できなかった。その理由は、加熱により成形物が劣化したり、変色するためであり、しかも、実質的に溶媒が存在しない状態にすることもできないからである。これに対して、本発明の共重合体を含む成形材料は、加熱成形によっても着色(変色)等を抑制でき、実質的に透明な成形物を得ることも可能である。

加熱成形法としては、例えば、ホットプレス法、メルトフロー法、インジェクション法等が挙げられ、条件は適宜選択して行うことができ、成形物の形状は、用途に応じて選択することができ、特に限定されない。

本発明の成形物は、前記成形後にエネルギー線を照射して架橋されたものであっても良い。エネルギー線としては、例えば、電子線、放射線、プラズマ等の各種エネルギー線が挙げられる。また、電場の印加等によっても架橋させることができる。

電子線の照射条件としては、1～1000Mrad、特に5～100Mradの範囲が好ましい。エネルギー線照射後に、例えば、熱機械分析(TMA)にて軟化温度を測定し、軟化温度の上昇を調べることによって、架橋の有無が評価できる。また軟化温度の上昇の程度によって架橋の程度が評価できる。更に、動的粘弾性測定によって、架橋の有無及び程度を評価することができる。

この架橋によって、本発明の共重合体に由来する生体適合性等を維持して、成形物の機械的強度等を更に向上させることが可能であり、眼科用材料、各種医療用材料等への使用が期待できる。

本発明の成形物は、前記成形後、若しくは前記エネルギー線照射後、表面に、親水性を付与するために、親水性モノマーユニットと疎水性モノマーユニットと

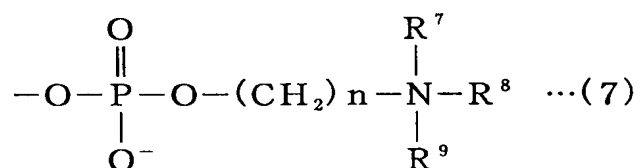
23

の組成比が1 : 0.01 ~ 100、好ましくは1 : 0.1 ~ 10である共重合体を含む膜を形成したものであっても良い。更に前記成形後、若しくは前記エネルギー線照射後、表面に、親水性モノマーユニットと疎水性モノマーユニットとの組成比が1 : 0.01 ~ 100、好ましくは1 : 0.1 ~ 10である共重合体を含む成形物を固着し一体化した成形物であっても良い。

このような親水性を付与した成形物は、親水性を必要とする各種医療用材料や、特に目への装用感等が向上されたコンタクトレンズ、眼内レンズ等の眼科用材料等として用いることができる。

前記モノマーユニットを形成するモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート(以下HEAと略す)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(以下HEMAと略す)、アクリルアミド(以下AAmと略す)、ビニルピロリドン(以下VPDと略す)、アクリル酸(以下AAと略す)、メタクリル酸(以下MAAと略す)等が挙げられる。一方、疎水性モノマーユニットを形成する疎水性モノマーとしては、例えば、メチルアクリレート(以下MAと略す)、メチルメタクリレート(以下MMAと略す)、エチルアクリレート(以下EAと略す)、エチルメタクリレート(以下EMAと略す)、プロピルアクリレート(以下PAと略す)、プロピルメタクリレート(以下PMAと略す)、ブチルアクリレート(以下BAと略す)、ブチルメタクリレート(以下BMAと略す)、ラウリルアクリレート(以下LAと略す)、ラウリルメタクリレート(以下LMAと略す)、ステアリルアクリレート(以下SAと略す)、ステアリルメタクリレート(以下SMAと略す)、2-エチルヘキシルアクリレート(以下EHAと略す)、2-エチルヘキシルメタクリレート(以下EHMAと略す)、スチレン(以下St)と略す)等が挙げられる。

更に、該モノマーとして、式(7)で示される側鎖を有する化合物も好ましく挙げられる。



24

式中、 R^7 、 R^8 及び R^9 は同一又は異なる基であって、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す。 n は2～4の整数を示す。

式(7)で示される側鎖を有する化合物としては、例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、4-(メタ)アクリロイルオキシブチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、5-(メタ)アクリロイルオキシペンチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2'-(トリエチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2'-(トリプロピルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2'-(トリブチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシブチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシペンチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシヘキシル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(ビニルオキシ)エチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(アリルオキシ)エチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(*p*-ビニルベンジルオキシ)エチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(*p*-ビニルベンゾイルオキシ)エチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(スチリルオキシ)エチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(*p*-ビニルベンジル)エチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(ビニルオキシカルボニル)エチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(アリルオキシカルボニル)エチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(アクリロイルアミノ)エチル-2'-(トリメチル

25

アンモニオ)エチルホスフェート、2-(ビニルカルボニルアミノ)エチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(アリルオキシカルボニルアミノ)エチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(ブテロイルオキシ)エチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(クロトノイルオキシ)エチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、エチル-(2'-トリメチルアンモニオエチルホスホリルエチル)フマレート、ブチル-(2'-トリメチルアンモニオエチルホスホリルエチル)フマレート、ヒドロキシエチル-(2'-トリメチルアンモニオエチルホスホリルエチル)フマレート等が挙げられる。入手性等の点から、2-メタクリロイルオキシエチル-2'-(トリエチルアンモニオ)エチルホスフェート(2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンとも呼ばれている)(以下、MPCと略す)が好ましく使用できる。

親水性モノマーユニットと疎水性モノマーユニットとを有する前記共重合体としては、MPC-MMA共重合体、MPC-EMA共重合体、MPC-PMA共重合体、MPC-BMA共重合体、MPC-LMA共重合体、MPC-SMA共重合体、MPC-EHMA共重合体、MPC-St共重合体、MPC-MA共重合体、MPC-EA共重合体、MPC-PA共重合体、MPC-BA共重合体、MPC-LA共重合体、MPC-SA共重合体、MPC-EHA共重合体、APC-MMA共重合体、APC-BMA共重合体、HEMA-MMA共重合体、AAm-BMA共重合体、AAm-SMA共重合体、VPD-SMA共重合体、VPD-EHMA共重合体、VPD-St共重合体、HEMA-MA共重合体等が挙げられる。

前記共重合体中における親水性モノマーユニットと疎水性モノマーユニットとの含有割合は特に限定されないが、好ましくは親水性モノマーユニット：疎水性モノマーユニットが、1：0.001～100、特に好ましくは1：0.01～10である。また、このような共重合体の分子量は、通常、数平均分子量において、1000～1000000の範囲が好ましい。

前記親水性が付与された成形物を調製するには、例えば、アルコール、水、D

26

MAc、DMF、DMSO等の単独溶媒若しくは混合溶媒中において、前記親水性モノマーと疎水性モノマーとを、アゾ系や、過酸化物系等の適当なラジカル重合開始剤の存在下に重合させて、親水性モノマーユニットと疎水性モノマーユニットとを有する共重合体溶液を調製し、その後、該共重合体溶液に前記成形後の成形物又はエネルギー線照射後の架橋された成形物を浸漬し、乾燥することによって、表面に、親水性モノマーユニットと疎水性モノマーユニットとの共重合体を含む膜を形成する方法、前記成形後の成形物又はエネルギー線照射後の架橋された成形物の所望表面に、該共重合体溶液を、塗布又は噴霧等によってコーティングし、乾燥して、親水性モノマーユニットと疎水性モノマーユニットとの共重合体を含む膜を形成する方法等により得ることができる。

前記親水性モノマーユニットと疎水性モノマーユニットとの共重合体を含む膜の膜厚は特に限定されないが、 $0.001 \sim 100 \mu\text{m}$ が適当である。

また、前記親水性が付与された成形物の調製は、前記親水性モノマーユニットと疎水性モノマーユニットとを有する共重合体を、フィルム状、シート状、チューブ状、糸状等の形状に成形した後、前記成形後の成形物又はエネルギー線照射後の架橋された成形物に密着させ、室温 $\sim 200^\circ\text{C}$ 程度の適当な温度で熱処理して固着し一体化する方法、若しくは前記本発明の共重合体と、前記親水性モノマーユニット及び疎水性モノマーユニットを有する共重合体とを、通常のポリマーブレンドした後に一体成形する方法等によっても行なうことができる。

前記親水性モノマーユニットと疎水性モノマーユニットとを有する共重合体を含む成形物と、前記成形後の成形物又はエネルギー線照射後の架橋された成形物とは、それぞれを密着させるのみで強固に一体化させることができる。

本発明成形物は、前記成形後、表面を化学変成させたものであっても良い。化学変性の方法は、得られる成形物の表面が化学変性され、化学反応が容易に進行する置換基が形成できれば特に限定されない。

化学変性の方法としては、例えば、アルカリ、酸、化学修飾剤を用いた化学薬品処理；酸素ガス、窒素ガス、アルゴンガス、テトラフルオロメタンガス等を有するガス存在下で、コロナ放電、グロー放電、低温プラズマ等の各

27

種放電処理；オゾン処理；紫外線、電子線放射線等の電離活性線処理；火炎処理等が挙げられる。

また、前記化学反応が容易に進行する置換基が形成される化学変性が行われた後、更に、形成された置換基と共有結合可能な置換基を有するモノマーユニットを含むモノマー組成物を重合させた重合体を、表面に化学結合させることができる。

前記モノマー組成物に使用できる、共有結合可能な置換基を有するモノマーユニットを含むモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、アコニット酸、イタコン酸、メタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、マレイン酸、メタコン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミド、2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸及びこれらの各種金属塩、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、メタクリル酸モノグリセロール、N-(トリス(ヒドロキシメチル)メチル)アクリルアミド、無水マレイン酸、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルアミン、アミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。

前記モノマー組成物には、更に共重合可能なモノマーとしては、例えば、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、及びこれらの各種四級塩、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニルイミダゾール、N-メチル-2-ビニルイミダゾール、N-ビニルイミダゾール、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド、ビニルメチルエーテル、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-(メタ)アクリロイルピロリドン、アクリロイルモルホリン、マレイン酸イミド、酢酸ビニル等の各種親水性マクロモノマー；スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン、アミノスチレン等のスチレン系単量体；メチル(メタ)アクリ

28

レート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等の各種モノアルキル(メタ)アクリレート；グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン等の反応性官能基含有(メタ)アクリレート；2-(メタ)アクリロイルオキシエチルブチルウレタン、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルベンジルウレタン、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルウレタン等のウレタン変性(メタ)アクリレート；エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ジエチルフマレート、ジエチルマレート、アクリロニトリル、ビニルベンジルアミン、各種疎水性マクロモノマー等、更には、式(7)で示される側鎖を有する化合物が好ましい。

式(7)で示される側鎖を有する化合物としては、例えば、MPC、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、4-(メタ)アクリロイルオキシブチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、5-(メタ)アクリロイルオキシペンチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2'-(トリエチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2'-(トリプロピルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2'-(トリブチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシブチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシペンチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシヘキシル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(ビニルオキシ)エチル

29

-2'-（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェート、2-（アリルロキシ）
 エチル-2'-（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェート、2-（p-ビニ
 ルベンジルオキシ）エチル-2'-（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェ
 ート、2-（p-ビニルベンゾイルオキシ）エチル-2'-（トリメチルアンモ
 ニオ）エチルホスフェート、2-（スチリルオキシ）エチル-2'-（トリメチ
 ルアンモニオ）エチルホスフェート、2-（p-ビニルベンジル）エチル-2'
 -（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェート、2-（ビニルオキシカルボ
 ニル）エチル-2'-（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェート、2-（ア
 リルオキシカルボニル）エチル-2'-（トリメチルアンモニオ）エチルホス
 フェート、2-（アクリロイルアミノ）エチル-2'-（トリメチルアンモニ
 オ）エチルホスフェート、2-（ビニルカルボニルアミノ）エチル-2'-（ト
 リメチルアンモニオ）エチルホスフェート、2-（アリルオキシカルボニルア
 ミノ）エチル-2'-（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェート、2-（ブ
 テロイルオキシ）エチル-2'-（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェー
 ト、2-（クロトノイルオキシ）エチル-2'-（トリメチルアンモニオ）エチ
 ルホスフェート、エチル-（2'-トリメチルアンモニオエチルホスホリルエ
 チル）フマレート、ブチル-（2'-トリメチルアンモニオエチルホスホリル
 エチル）フマレート、ヒドロキシエチル-（2'-トリメチルアンモニオエチ
 ルホスホリルエチル）フマレート等が挙げられる。

更に、前記モノマー組成物を共重合して得られる重合体としては、式(9)
 で示される側鎖と、アミノ基との両方を有する重合体が好ましい。

前記共有結合可能な置換基を有するモノマーユニットを含むモノマーの
 含有割合は特に限定されないが、モノマー組成物中の全モノマー成分100
 重量部に対して、0.001～50重量部、特に、0.1～10重量部が好
 ましい。

前記モノマー組成物を重合した重合体は、公知の溶液重合法、乳化重合法、
 懸濁重合法を用いて重合することができる。各重合は、必要に応じて重合系
 を不活性ガス、例えば、窒素、二酸化炭素、ヘリウム等で置換若しくは雰囲気

30

気下にし、重合温度0～100℃、重合時間10分～48時間の条件でラジカル重合させることによって得ることができる。

ラジカル重合させる際の重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビスイソブチルアミド二水和物、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化ベンゾイル、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシピバレート、t-ブチルペルオキシジイソブチレート、過酸化ラウロイル、アゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNと略す)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、t-ブチルペルオキシネオデカノエート(例えば、商品名パーブチルND、日本油脂(株)製)(以下、P-NDと略す)等が挙げられ、使用に際しては単独若しくは混合物として用いることができる。これらラジカル重合開始剤に、各種レドックス系の促進剤を用いることもできる。

ラジカル重合開始剤の使用量は、モノマー成分との合計量に対して0.01～5.0重量%で使用できる。

重合体の精製は、公知の再沈澱法、透析法、限外濾過法等により行なうことができる。

このようにして得られる重合体の重量平均分子量は、1000～5000000が好ましく、10000～500000が特に好ましい。

このような重合体は、該重合体に導入された化学結合可能な置換基の種類と、前記成形物の表面に導入された化学反応が容易に行なうことができる置換基の種類とに応じて、前記成形物に反応させることができる。

例えば、前記重合体がアミノ基を有し、前記成形物の表面にカルボキシル基が導入されている場合には、ジシクロヘキシルカルボジイミド、水溶性カルボジイミド等の各種縮合剤で、これらの置換基をアミド結合で結合させる

3 1

ことができる。また、重合体がエポキシ基を有し、前記成形物の表面にアミノ基が導入されている場合は、加熱することでこれらの間に化学結合を形成することができる。

本発明の眼科用材料は、例えば、コンタクトレンズ、眼内レンズ等に用いる材料であって、前記各種成形物の少なくとも1種を、所望形状に加工した材料である。所望形状に加工された材料を用いてコンタクトレンズや眼内レンズを製造するには公知の方法で行うことができる。また、得られたコンタクトレンズ又は眼内レンズ等の眼科用材料には、表面処理等の公知の各種処理を施すことができる。

本発明の医療用材料は、前記各種成形物の少なくとも一種を、例えば、人工心臓弁、人工心臓、ペースメーカーのリード線、各種形状の抗血栓材料等に使用し得るように、所望の形態に加工した材料である。加工方法等は公知の方法で行うことができる。

本発明の前記各種成形物は、シリコーンセグメントとアラミドセグメントとの組成を自由に制御できる。従って、目的にあった機械的強度等の物性を自由に選ぶ自由度が高く、更に、熱成形、熱融着が可能であるため、例えば、眼内レンズのような各部位によって求められる物性が異なり、かつ一体成形する場合に適している。即ち、各々の部位に最適組成のパーツを熱加工によって、容易に接合及び成形可能である。

具体的には、眼内レンズの光学部となる中心部は屈折率を高め、かつ柔軟性を持たれるために、フェニル基等の芳香族基を有するシリコーンセグメント組成を高めた樹脂を用いることができる。その周辺の光学部は、屈折率は低くても、柔軟性を持たせるために、ジメチルシロキサン等の低級なアルキル基を持ったシリコーンセグメントの割合を高めた樹脂を用いることができる。更に支持部は高い強度が要求されるため、アミドセグメントの割合を高めた樹脂を用いることができる。これらを一体化することにより所望の眼内レンズを得ることができる。更に、他の基材との融着成形加工も容易に行なうことができる。

本発明の化粧品組成物は、前記本発明の共重合体、各種成形物又はこれらの混合物を含有する。化粧品の種類としては、例えば、紫外線防止剤、皮膚用化粧品、

3 2

口紅、マニキュア、マスカラ、シャンプー、毛髪造形用ローション、ヘアスプレー等が挙げられる。

本発明の化粧料組成物は、各種化粧料に配合することによって、化粧料に優れた耐水性、耐油性、耐久性、紫外線遮蔽性等を付与することができ、また、毛髪等の形状維持を付与することができる。化粧料組成物において、本発明の共重合体及び／又は本発明の各種成形物の配合割合は、その化粧料の種類や目的に応じて適宜選択して配合することができる。通常、得られる化粧料の全量に対して、本発明の共重合体及び／又は本発明の各種成形物が 0.05～50 重量%程度配合することによって所望の効果をを得ることができる。

本発明の化粧料組成物には、他に、通常、化粧料に配合される、例えば、油脂類、精油類、生薬、有機酸類、無機塩類、無機酸類、エステル類、アルコール類、アミノ酸類、酵素、動植物エキス、界面活性剤、酸化防止剤、殺菌剤、紫外線防止剤、色素、香料等の各種医薬品や医薬部外品を、本発明の共重合体の所望の効果を損ねない範囲において適量配合することができる。

本発明の電子材料は、本発明の共重合体、本発明の各種成形物又はこれらの混合物を含む。従って、優れた耐疲労特性、耐摩耗特性、クリープ特性、耐熱性、耐水性、寸法安定性、振動吸収性、自己消火性(難燃性)等が適宜付与された材料である。

本発明の電子材料において、本発明の共重合体及び／又は本発明の各種成形物の配合割合は、電子材料の種類に応じて種々選択することができる。また、本発明の共重合体等以外にも、電子材料の種類に応じて他の成分及び各種添加剤等を配合することもできる。更に、得られる電子材料表面を、例えば、前述の親水性一疎水性コポリマー等により表面の親水化処理を行うことによって、表面の特性を広範囲に改質することも可能である。

本発明の共重合体は、ジアルキルシロキサンユニットと、アミドユニットとを有し、且つ末端に残存するアミノ基の一部若しくは全部が処理されているので、生体適合性及び機械的強度に優れると共に、その成形物が耐熱性にも優れ、広範囲に及ぶ医療用材料、眼科用材料、化粧料素材、電子材料用素材等に使用可能で

ある。

また、本発明の各種成形物は、前記本発明の共重合体により実質的に調製されるので、生体適合性及び機械的強度に優れると共に耐熱性にも優れ、製造時に不可避的に含有される溶媒を実質的に除去することができ、紡糸、粉体、シート、積層板、チューブ、医療用人工心臓弁、人工心臓、ペースメーカーのリード線、コンタクトレンズ、眼内レンズ等に有用である。

更に本発明の化粧料組成物は、皮膚に塗布することにより、優れた耐水性、耐油性及び耐久性を示し、また、紫外線遮蔽性に優れ、しかも毛髪等の形状維持に優れるので、紫外線防止剤、皮膚用化粧料、口紅、マニキュア、マスカラ、シャンプー、毛髪造形用ローション、ヘアスプレー等の各種化粧料に利用することができる。

更にまた、本発明の電子材料は、例えば、エレクトロニクス、オプトエレクトロニクス分野において、耐熱性及び柔軟性を兼ね備えた電気絶縁体・電気絶縁ワニス、モーター、変圧器の充填レジン、ケーブル被覆剤、光ファイバ(コア・クラッド層)用素材、液晶素子用配向膜、液晶素子用スペーサー、液晶素子用シール剤、光コネクタ、導電性エラスティックコネクタ、光ルーバ、電子写真方式プリンター用(カラー)トナーの結着樹脂、(カラー)コピー機用トナー・転写(熱ロール)ドラム用素材、積層回路板、トランジスタ保護層用材料として有用である。

本発明の共重合体及び各種成形物は、その他の一般的用途、例えば、接着剤・粘着剤(無溶剤、室温硬化型)、塗料、コーティング剤、固体燃料バインダー、防水・耐薬品被覆膜(常温施工型)、建設・土木用シーリング剤、自動車フロントガラス接着シーリング剤、履物用材料(ソール、ヒール)、床材料、工業用弾性材料(車両用、自動車バンパー、ベルト、ホース、防振ゴム、パッキング等)、タイヤ用弾性繊維原料、合成皮革、皮革含浸材、各種発泡体、ゴムあるいはプラスチック用反応性改質剤(反応性軟化剤、可塑剤、架橋助剤、グラフト化剤等)土質安定剤・改良剤、繊維処理剤、ゴムアスファルト、ガスタービン部品、エンジン部品の被覆剤等にも利用可能である。

実施例

34

以下本発明を実施例、試験例及び比較例により更に詳細に説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

尚、例中の各測定は以下の条件に従って行った。

<分子量の測定>

分子量の測定はGPCにより行った。GPCの条件は以下のとおりである。

GPCシステム：東ソー社製SC-8020、SD-8013、CCPE-II、AS-8010、CO-8010、PS-8010

カラム：Polymer Laboratories 社製、Mixed-B × 2本

RI検出器：日立社製、L-3300RI

カラムオープン温度：60℃

溶離液：DMAc/MEK=3/10(容量)+10mM LiCl

標準サンプル：標準ポリスチレンの校正曲線を用いて換算した。

<¹H-NMRの測定>

NMRシステム：JEOL JNM-EX 270 FT-NMR

溶媒：DMF-d₆：CCl₄=3：7(容量比)

基準ピーク：>Si(CH₃)₂由来のピークを0.0749ppmにセットした。

<屈折率の測定>

アッペ屈折計(アタゴ社製、2T型)を用いて測定した。

比較例1

3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(以下、3,4'-DAPEと略す)1.00g(0.005mol)、ビス(アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(以下、PDMS-dNH₂と略す)(数平均分子量；1680)4.2g(0.0025mol)、トリエチルアミン1.52g(0.015mol)、イソフタル酸クロリド(以下、IPCと略す)1.52g(0.0075mol)及びDMAc：THF=1：1混合溶媒50mlを混合した。続いて、0℃で反応を開始し、20分間攪拌した後、室温で更に70分間反応させた。得られた反応溶液をメタノール100ml中に注ぎ、ポリマーを単離した。

得られたポリマーをDMAc溶媒に溶解させた後、0.5μmのメンブランフィルターを使って濾過し、メタノールへの再沈澱精製を2回繰り返し、精製ポリ

35

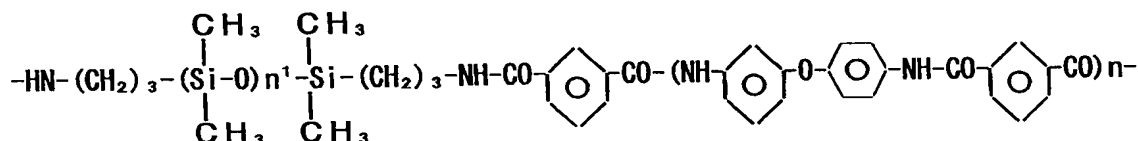
マー5.81 g (収率94.1%)を得た。減圧下で乾燥し、ポリジメチルシロキサン-ポリアミド共重合体を得た。得られたポリマーは仕込みのシロキサン成分が約70重量%であることから、以下、PN-17-70と略記する。PN-17-70のGPCによる分子量及び屈折率を測定した。結果を表1に示す。

実施例1

3,4'-DAPE 1.00 g (0.005mol)、PDMS-dNH₂ (数平均分子量; 1680) 4.2 g (0.0025mol)、トリエチルアミン 1.52 g (0.015mol)、IPC 1.52 g (0.0075mol) 及びDMAc : THF = 1 : 1 混合溶媒 50 ml を混合した。続いて、0℃で反応を開始し、20分間攪拌した後、室温で更に70分間反応させた。次いで、アセチルクロリド 0.059 g (0.00075mol) と前記混合溶媒 1 ml との混合液を滴下して30分間攪拌した。次に、0℃でトリエチルアミン 0.076 g (0.00075mol) と前記混合溶媒 1 ml とを加え30分間攪拌し、得られた反応溶液を更にメタノール 100 ml 中に注ぎ、ポリマーを単離した。

得られたポリマーをDMAc 溶媒に溶解させた後、0.5 μm のメンブランフィルターを使って濾過し、メタノールへの再沈澱精製を2回繰り返す、精製ポリマー5.81 g (収率86.5%)を得た。減圧下で乾燥し、ポリジメチルシロキサン-ポリアミド共重合体を得た。得られたポリマーは仕込みのシロキサン成分が約70重量%であることから、以下、P-17-70と略記する。P-17-70のGPCによる分子量及び屈折率の測定結果を表1に示す。

¹H-NMRの測定結果は、0.0749ppm (s, >Si(CH₃)₂), 0.6ppm (t, >Si-CH₂CCN<), 1.6ppm (m, >Si-CCH₂CN<), 3.3ppm (m, >Si-CCCH₂N<), 6.6-8.7ppm (m, Ph), 8.3, 10.3ppm (s, -NHCOO-), 2.74, 2.91, 7.91 (DMF-d₆) であった。従って、得られたポリマーの主鎖は、以下の構造の混合物であると判断できる。但し、n'は平均値で20.2である。



36

次に、得られた P-17-70 中の末端における残存アミノ基の定量(F I T C 法)を以下のとおり行った。

P-17-70、比較例 1 で合成した PN-17-70 の各ポリマー 1 g を、各々 DMA c 10 g 中に別々に溶解させた後、溶液中に F I T C (フルオレセインイソチシアネート) 0.01 g ずつ添加し完全に溶解させた。次いで、室温で 30 分間攪拌した後、メタノール 100 ml 中に注ぎポリマーを再沈澱させ、未反応の F I T C を洗浄除去した。それぞれを DMA c 10 g 中へ溶解後メタノール 100 ml への再沈澱、洗浄操作を繰り返し、洗浄液の吸光度を測定しながら、490 nm での吸光度が溶媒単独の値と同じになるまで前記再沈澱及び洗浄操作を繰り返した。P-17-70 では 16 回、PN-17-70 では 20 回再沈澱及び洗浄操作を行った。この時点で各ポリマーを 120℃で 24 時間、真空オーブン中で乾燥した。乾燥後、0.1 重量%の DMA c 溶液を調製し、490 nm での各溶液の吸光度を測定し、その割合から以下の式に従い P-17-70 中の残存アミノ基を定量した。

$$(\text{P-17-70 の吸光度}) / (\text{PN-17-70 の吸光度}) = 0.02 / 0.87 = 0.023$$

従って、P-17-70 における未反応アミノ基残存率は、比較例 1 で調製したポリマーの 2.3%であった。これは、前記式(5)及び(6)に示される X^1 及び X^2 が水素原子である割合が、得られた共重合体の全末端に対して、10%以下であることを示すものである。

実施例 2～4

3,4'-DAPE、PDMS-dNH₂、IPC の仕込み組成を表 1 に示すとおり代えた以外は実施例 1 と同様にポリジメチルシロキサンーポリアミド共重合体を合成し、実施例 1 と同様に収量、分子量及び屈折率を測定した。結果を表 1 に示す。なお、得られた共重合体のシロキサン成分の仕込み割合に基づいて、実施例 2 の共重合体を P-17-20、実施例 3 の共重合体を P-17-50、実施例 4 の共重合体を P-17-80 とそれぞれ略記する。

実施例 5

3,4'-DAPE 6.01 g (0.03mol)、PDMS-dNH₂ (数平均分子量; 900) 40.5 g (0.045mol)、トリエチルアミン 15.2 g (0.15mol)、IPC 15.2 g (0.075mol)

37

及びDMAc : THF = 1 : 1 混合溶媒 250 ml を混合した。続いて、0℃で反応を開始し、30分間攪拌した後、室温で更に60分間反応させた。次いで、アセチルクロリド 0.59 g (0.0075mol) と前記混合溶媒 10 ml との混合液を滴下して5分間攪拌させた。次に、0℃でトリエチルアミン 0.76 g (0.0075mol) と前記混合溶媒 10 ml とを加え30分間攪拌し、得られた反応溶液をメタノール 100 ml 中に注ぎ、ポリマーを単離した。

得られたポリマーをDMAc 溶媒に溶解させた後、0.5 μm のメンブランフィルターを使って濾過し、メタノールへの再沈澱精製を2回繰り返し、精製ポリマー 52.7 g (収率 85.3%) を得た。減圧下で乾燥し、ポリジメチルシロキサン-ポリアミド共重合体を得た。得られたポリマーは仕込みのシロキサン成分が約70重量%であることから、以下、P-9-70 と略記する。P-9-70 のGPC による分子量及び屈折率を測定した。結果を表1に示す。

実施例 6

3,4'-DAPE 11.13 g (0.055mol)、PDMS-dNH₂ (数平均分子量 ; 3000) 60.0 g (0.02mol)、トリエチルアミン 15.2 g (0.15mol)、IPC 15.2 g (0.075mol) 及びDMAc : THF = 1 : 1 混合溶媒 250 ml を混合した。続いて、0℃で反応を開始し、30分間攪拌した後、室温で更に60分間反応させた。次いで、アセチルクロリド 0.59 g (0.0075mol) と前記混合溶媒 10 ml との混合液を滴下して5分間攪拌した。次に、0℃でトリエチルアミン 0.76 g (0.0075mol) と前記混合溶媒 10 ml とを加え30分間攪拌し、得られた反応溶液をメタノール 100 ml 中に注ぎ、ポリマーを単離した。

得られたポリマーをDMAc 溶媒に溶解させた後、0.5 μm のメンブランフィルターを使って濾過し、メタノールへの再沈澱精製を2回繰り返し、精製ポリマー 75.5 g (収率 93.5%) を得た。減圧下で乾燥し、ポリジメチルシロキサン-ポリアミド共重合体を得た。得られたポリマーは仕込みのシロキサン成分が約70重量%であることから、以下、P-30-70 と略記する。P-30-70 のGPC による分子量及び屈折率を測定した。結果を表1に示す。

実施例 7

38

PDMS-dNH₂の代わりに、ビス(アミノプロピル)メチルフェニルポリシロキサン(フェニル基含有量 5.2mol%、分子量 2000)(以下、MPhPS-dNH₂と略す) 5.0 g (0.0025mol)を用いた以外は、実施例 1 と同様に重合、後処理及び各測定を行なった。得られた重合物を以下、P-P-20-70 と略す。また、各分析結果を表 1 に示す。

試験例 1

J I S K 7 2 1 0 (ASTM D 1238)に従って、実施例 1 で合成した共重合体のメルトフローレート(M.F.R.)を測定した。結果を表 1 に示す。

また、JIS K 7199 (ASTM D 3875)に従って、実施例 1 ～ 7 及び比較例 1 で合成した共重合体のキャピラリーレオメーターを用いた流れ性試験(粘度)の測定を行った。流れ性試験は、各共重合体を 220℃で、直径 1 mm の棒状に成形し(用いたオリフィス径 1 mm)で行った。その結果、比較例 1 で合成した PN-17-70 だけは極端に強度の低下が確認された。また PN-17-70 のみ淡褐色に変色し、表面にシリコンオイル様のネバネバ感が認められた。従って、末端のアミノ基が未処理の PN-17-70 は、高温状態で特に機械的ストレスを負荷させると分解反応が大きく促進されることが判る。

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1
原料	3, 4' - DAPE	1.00	14.0	12.0	5.00	6.01	11.13	1.00	1.00
	PDMS-dNH ₂	4.20	8.43	25.2	84.1	40.5	60.0	5.00	4.20
	I P C	1.52	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	1.52	1.52
共重合体略号		P-17-70	P-17-20	P-17-50	P-17-80	P-9-70	P-30-70	PP-20-70	PN-17-20
収量 (g)		5.81	31.8	45.3	93.3	52.7	75.5	6.10	5.81
収率 (%)		86.5	98.8	96.3	94.5	85.3	93.5	81.1	94.1
Mw		87000	149000	79000	110000	39000	141000	81000	87000
Mw/Mn		2.08	1.92	2.55	2.52	1.82	3.99	1.95	2.08
M. F. R		7.4	—	—	—	—	—	—	—
屈折率 ^{n_D20}		1.49	1.60	1.54	1.46	1.49	1.47	1.58	1.49

PDMS-dNH₂数平均分子量：900(実施例 5)、3000(実施例 6)、1680(実施例 1～4)、2000(実施例 7)但し、実施例 7 は MPhPS-dNH₂

実施例 8

実施例 1～4 で合成した各ポリジメチルシロキサンーポリアミド共重合体を、DMA c に溶解させ、10 重量%の溶液を調製した。0.5 ミクロンのメンブランフィルターで濾過後、フッ素樹脂製シャーレ(直径 10 cm)上に展開し、ホットプレートで 6 時間加熱し、それぞれキャスト膜(厚さ: 約 100 μ m)を作製した。

得られたキャスト膜の熱重量分析を、熱重量分析機(セイコー電子社製、TG-210)を用いて行なった。熱重量分析前後の各キャスト膜を¹H-NMR で測定したところ、熱重量分析前のキャスト膜には、製造時に用いた溶媒の DMA c が残存していた。代表例として、P-17-70 のキャスト膜について、熱重量分析結果の温度と、キャスト膜の重量減少(%)との関係を図 1 に示す。また、150～250℃でのキャスト膜の重量減少が溶媒である DMA c によるものとし、各キャスト膜の 120℃での乾燥時間と残存溶媒重量との関係を図 2 に示す。この結果、P-17-50、即ち、シロキサン成分組成 50 重量%以上のポリマーを用いたキャスト膜では 120℃で 150 時間程度まで乾燥すれば溶媒による重量減少は観測されなくなった。しかし、シロキサン成分組成 20 重量%以下のポリマーを用いたキャスト膜では、同様な乾燥条件で 7 重量%程度以上の溶媒の除去が困難であった。従って、キャスト膜においては、減圧加熱乾燥時間は、ポリマーの組成によって異なることが判る。

次に、得られた熱重量分析で溶媒除去が完全に行われた、減圧加熱乾燥済みのキャスト膜について、示差走査熱量分析機(DSC、Perkin-Elmer 社製、Pyris 測定器)による分析を行なった。その結果、いずれのキャスト膜も 170℃付近に溶媒由来の吸熱ピークが認められ、溶媒の残存が明確に観測された。代表例として P-17-70 を用いたキャスト膜の示差走査熱量分析機による測定結果を図 3 に a として示す。

実施例 9

実施例 1～4 で合成した各ポリジメチルシロキサンーポリアミド共重合体を、常压下、150～250℃に加熱したホットプレス機(東洋精機社製、Mini

40

testpress-10)でプレスして所望膜厚のフィルムをそれぞれ作製した。

得られたフィルムの熱重量分析を、熱重量分析機(セイコー電子社製、TG-210)を用いて行なった。熱重量分析前後の各フィルムを ^1H -NMRで測定したところ、熱重量分析前のフィルムには、DMAcの残存は観察されなかった。

次に、得られた熱重量分析で溶媒除去が完全に行われていることを確認した、減圧加熱乾燥済みのキャスト膜について、示差走査熱量分析機(DSC、Perkin-Elmer社製、Pyris測定器)による分析を行なった。その結果、いずれの加熱成形膜も溶媒由来の吸熱ピークは観測されなかった。代表例としてP-17-70を用いたフィルムの示差走査熱量分析機による測定結果を図3にbとして示す。

以上の結果より、本発明の加熱成形物は、 ^1H -NMR、熱重量分析より感度が高いDSC分析の感度内においても残存溶媒は観測されないことが判る。

次にP-17-70を用いて作製したフィルム及び、比較としてPN-17-70を用いて同様にホットプレス機で調製したフィルムについて、紫外線可視分光光度計(日本分光社製、Ubest-35)を用い、着色の程度を定量した。

その結果、末端アミンが未処理のPN-17-70を用いたフィルムは、可視光領域に吸収が生じ、そのため着色が認められた。一方、末端アミンを処理したP-17-70を用いて作製したフィルムは、可視光領域に吸収が生じることはなく、従って熱による安定性に優れた透明な成形物であることが判った。

実施例10

実施例9で作製したP-17-70を用いたフィルムに、Energy Science Inc.製Electron Curtain System CB175-15-180L型、電子線照射装置を用いて、加速電圧170eVで照射量0~100Mradの電子線を照射した。

次いで、電子線照射後のフィルムについて、A&Dオリエンテック社製、レオバイブロンDDV-II-C型を用いて動的粘弾性を測定した。その結果を図4に示す。対照として、実施例9で作製したP-17-70を用いたフィルム(電子線照射量0)についても同様に動的粘弾性測定を行った。結果を図5に示す。図4及び5において、 G' は貯蔵弾性率を、 G'' は損失弾性率をそれぞれ示す。

図4及び図5の結果より、図4に示されるシロキサンセグメントのモビリティ

が電子線照射による架橋後束縛されていることが判る。

次に、電子線照射(20、30、50及び70Mrad)したフィルムのTGを、TMA測定装置(セイコー電子社製)により測定した。結果を図6に示す。

図6の結果より、照射強度範囲において、未照射試料から照射量が増えるに従って軟化温度が上昇し、架橋度合いが増加していることが判る。

以上の結果から、図4及び図5を比較すると、 $-150 \sim -100^{\circ}\text{C}$ において現われるシロキサンセグメントのモビリティを表す G' 、 G'' の共鳴が、電子線照射により減少し、即ち、シロキサンセグメントの動きが抑制されていることが判る。また、図6の結果より、照射強度が増すに従って、軟化温度が上昇し、架橋反応が起こり、架橋効果が大きくなっていることが判る。この効果はシロキサン組成比が大きくなることから明らかである。

実施例11

MPC-BMA共重合体(MPCモル分率 0.3、数平均分子量 80000)を、1重量%エタノール溶液とし、アルミニウム合金シート上にキャストし乾燥させた。このシート上に、実施例1で調製したP-17-70の繊維状物を載置し、 180°C のホットプレートでフィルム状に成形した。このフィルムを蒸留水中に浸漬し超音波洗浄した。この状態で接触角を測定した。次いで中性洗剤中でスポンジたわしを用い擦り洗いして表面処理を行った。この状態でも接触角を測定した。表面処理前後のフィルムの接触角を表2に示す。対照として、P-17-70単独のフィルムの接触角も同様に測定した。結果を表2に示す。

表2

	P-17-70 成形物	MPC-BMA-P-17-70 複合物	洗浄後の複合物
前進角(deg.)	105 ± 10	5 ± 5	5 ± 3
後退角(deg.)	70 ± 10	5 ± 3	5 ± 2

実施例12

MPC-BMA共重合体(MPCモル分率 0.3、数平均分子量 80000)を、 180°C のホットプレス器で加熱加圧し、板状の透明な成形物を得た。この板状成形

42

物に、実施例9で作製したフィルムを密着させ、180℃のホットプレス器にセットし、表面にホットプレス板が触れるようにした(この場合加圧する必要はない)。10秒後、取り出すと、両者が完全に密着した積層型の複合体が得られた。

この複合体をピール試験器にかけたところ、融着面が剥がれるより先にまずMPC-BMA共重合体層が断裂した。

この複合体を水中に浸漬したところ、MPC-BMA共重合体層が水を取り込み膨潤した。実施例9で作製したフィルムであるポリジメチルシロキサン-ポリアミド共重合体層はほとんど変化しなかったが、MPC-BMA共重合体層の大きな膨潤に伴い大きく変形した。しかし、変形が定常になっても両者の融着面が剥がれることはなかった。

実施例13

実施例1～6で調製した、P-17-20、P-17-50、P-17-70、P-17-80、P-9-70及びP-30-70を、それぞれホットプレス機を用いて、膜厚50～100μmのフィルムを作製した。得られた各フィルムの酸素透過性を真空法により測定した。結果を表3に示す。

表3

	P-17-20	P-17-50	P-17-70	P-17-80	P-9-70	P-30-70
酸素透過率	13.8	75.8	157	199	58.7	216

単位： $\times 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$

表3の結果より、本発明の共重合体を成形した成形物は、高酸素透過性(高Dk値)を有することが判った。従って、これらの成形物は、コンタクトレンズや眼内レンズ等の眼科用レンズ材料として、若しくは気体透過性が要求される医療用材料として有用であることが判る。

実施例14

実施例1、3及び4で調製した、P-17-50、P-17-70及びP-17-80を、それぞれホットプレス機を用いて、膜厚250～800μmの範囲で各ポリマー毎に5種類の膜厚のフィルムを作製した。得られた各フィルムの酸素透過性を、製科研式フィルム酸素透過測定器(K316 IPI TIPE FILM OXYGEN PEAMEABILITY METER,

4 3

RIKASEIKI KOGYO CO., LTD. 製)により、35℃、0.9重量%生理食塩水を用いて測定した。結果を表4に示す。

表 4

	P-17-50	P-17-70	P-17-80
酸素透過性(DK)	301	308	199

単位： $\times 10^{-11} \text{ ml (STP) cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$

表4の結果より、本発明の共重合体を成形した成形物は、高酸素透過性(高Dk値)を有することが判った。従って、これらの成形物は、コンタクトレンズや眼内レンズ等の眼科用レンズ材料として、若しくは気体透過性が要求される医療用材料として有用であることが判る。

実施例 1 5

実施例1で合成したP-17-70を、ホットプレス機を用いて膜厚238 μm のフィルムとした。得られたフィルムの紫外可視吸収スペクトルを、紫外可視分光光度計により測定した。結果をXとして図7に示す。対照として、従来のポリ(メチルメタクリレート-シリコーン)製のハードコンタクトレンズ(図7中Yで示す)及びヒト水晶体(図7中Zで示す)の紫外可視吸収スペクトルの結果を合わせて図7に示す。

図7の結果より、本発明の共重合体を成形した成形物(X)は、眼球の透明組織のスペクトル(Z)よりも紫外線領域に吸収領域を持っており、紫外線等の有害光線から黄斑分を保護する紫外線遮蔽効果を有し、室外での使用が考えられる医療用材料及び眼科用材料に有用であることが判る。

実施例 1 6

前述の各実施例で調製した、P-17-50、P-17-70及びP-17-80を、それぞれホットプレス機を用いて、膜厚1mmのフィルムとし、ポリマー毎に30枚づつフィルムを作製した。得られた各フィルムを重ねて30mmの厚さとし、ショア硬度計により硬度を測定した。結果を表5に示す。

表 5

	P-17-50	P-17-70	P-17-70
ショア硬度	A/90, D/40	A/85, D/25	A/45

表5の結果より、P-17-50の成形物は、眼内レンズの支持部材、(セミ)ハードコンタクトレンズ等に有用であり、一方、P-17-70及びP-17-80の成形物は、ソフトコンタクトレンズや、手術時に小切開での挿入が可能なソフトタイプの眼内レンズ用材料等として有用な硬度を示すことが判る。

実施例17

“Biomaterials, 13, 113(1992)”に従って、ヒト全血より多血小板血漿と貧血小板血漿を作製し、両者を混合して 2×10^5 個/ mm^3 の濃度の血小板浮遊液を調製した。

前述の実施例で調製した、P-17-50、P-17-70及びP-17-80を、それぞれホットプレス機を用いて、膜厚 $200\mu\text{m}$ のフィルムとした。比較として、Biomerフィルム(Ethicon Inc.製)とSilasticフィルム(Dow Corning Co製)とを用いた。それぞれのフィルムを直径 18mm の円盤状に打ち抜き、24穴マルチウエルに挿入した後、前記調製した血小板浮遊液 0.8ml を注入して15分間、 37°C で静置して血小板を接触させた。フィルムを取り出し、リン酸緩衝液で軽く洗浄した後、定法にて走査型電子顕微鏡(SEM)観察用試料を作製した。SEM観察は島津製作所製のEMX-SMを用いてフィルムの空気側表面における粘着した血小板数と血小板の様子を観察した。結果を表6に示す。

表6

材料	粘着血小板数 (/ $3960\mu\text{m}^2$)	血小板の形態
P-17-50	1	形態変化はない
P-17-70	0	形態変化はない
P-17-80	0	形態変化はない
PN-17-70	3	形態変化は余りない
Silastic	2	形態変化は余りない
Biomer	6	偽足を伸ばし形態変化がある

表6の結果より、本発明の共重合体を成形した成形物は、抗血栓性を有し、特に血液と接触する可能性のある医用デバイス用素材として有用であることが判る。

実施例18

45

実施例1で調製したポリマー(P-17-70)を、レンズの形状に切削加工した SUS316L 製の金型に入れ、200℃で10kgf/cm²の荷重を1分間かけて加熱成形した。その結果、無色透明な金型に沿った成形物が得られた。

実施例19

プレート型眼内レンズに準じた形状に切削加工した SUS316L 製の金型を用い、光学部には実施例1で調製したポリマー(P-17-70)を、保持部には実施例4で調製したポリマー(P-17-80)を入れ、200℃で10kgf/cm²の荷重を1分間かけて加熱成形した。その結果、無色透明な金型に沿ったプレート型眼内レンズに準じた成形物が得られた。2種のポリマーの接続部分は光学的にも、機械的にも均一で境目を目視で見分けることはできなかった。

実施例20

マイクロクリスタリンワックス4.0重量部、流動パラフィン3.0重量部、ソルビタンセスキオレート1.0重量部、デカメチルシクロペンタシロキサン39.0重量部、実施例3で調製したP-17-50を8.0重量部及びミリスチン酸イソプロピル2.0重量部を、70～80℃において攪拌溶解した後、カオリン25重量部、二酸化チタン15.0重量部及び赤酸化鉄を分散させた。次いで、脱気後、適量の香料を加え、皮膚用化粧剤を調製した。

得られた皮膚用化粧剤を、水又はスクワレンを汲み込ませた濾紙上に塗布した後、乾燥させたナイロン板を圧着して10回の上下動を行った。上下動終了後の濾紙からナイロン板への皮膚用化粧剤の転写量を色の濃さにより、10人のパネルによって肉眼で評価した。結果を表7に示す。

評価は、全く転写しないを1点、僅かに転写するを2点、転写が著しいを3点とし、パネル全員の平均点で示す。また、得られた皮膚用化粧剤について、動物を用いたSPF(Sun Protection Factor)測定法によって日焼け防止効果を評価した。即ち、背部を脱毛クリームにて除去したモルモットに、皮膚用化粧剤2μl/cm²の割合となるように塗布し、15分後に紫外線ランプ(東芝(株)製、FL-SE型)で紫外線を照射した。照射後24時間経過した時点で皮膚用化粧剤塗布部及び無塗布部の紅斑を観察し、かすかな紅斑を起こすのに要した最小の紫外

46

線量を求めた。求めた最小の紫外線量から下式に従いSPFを計算した。結果を表8に示す。

SPF = (塗布部皮膚に紅斑を起こすのに要した最小の紫外線量) / (無塗布部皮膚に紅斑を起こすのに要した最小の紫外線量)

比較例2

マイクロクリスタリンワックス4.0重量部、流動パラフィン3.0重量部、ソルビタンセスキオレート1.0重量部、デカメチルシクロペンタシロキサン47.0重量部及びミリスチン酸イソプロピル2.0重量部を、70～80℃において攪拌溶解した後、カオリン25重量部、二酸化チタン15.0重量部及び赤酸化鉄を分散させた。次いで、脱気後、適量の香料を加え、皮膚用化粧剤を調製した。得られた皮膚用化粧剤について、実施例20と同様な転写量評価及び日焼け防止効果の評価を行った。転写量評価の結果を表7に、日焼け防止効果の評価の結果を表8に示す。

実施例21

ジメチルポリシロキサン(0.65cSt)20.0重量部、ジメチルポリシロキサン(2.0cSt)44.0重量部、実施例4で調製したP-17-80を15.0重量部及び $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}/\text{SiO}_2/(\text{CH}_3)_2\text{SiO} = 2.4/1.6/1.0$ (モル比)5.0重量部を70～80℃で攪拌溶解した。次いで、グリセリントリイソステアレート6.0重量部及び赤色226号10.0重量部のローラ処理物を加えて分散させた。脱気後、適量の香料を加えて液状の口紅を調製した。得られた口紅について、実施例20と同様に転写量評価を行った。結果を表7に示す。

比較例3

ジメチルポリシロキサン(0.65cSt)20.0重量部、ジメチルポリシロキサン(2.0cSt)44.0重量部、高分子量ジメチルポリシロキサン15.0重量部及び $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}/\text{SiO}_2/(\text{CH}_3)_2\text{SiO} = 2.4/1.6/1.0$ (モル比)5.0重量部を70～80℃で攪拌溶解した。次いで、グリセリントリイソステアレート6.0重量部及び赤色226号10.0重量部のローラ処理物を加えて分散させた。脱気後、適量の香料を加えて液状の口紅を調製した。得られた口紅について、実施

例20と同様に転写量評価を行った。結果を表7に示す。

表7

	水	スクワレン
実施例20	0.8点	0.8点
比較例2	2.0点	3.0点
実施例21	0.7点	0.8点
比較例3	1.5点	1.8点

表8

	S P F
実施例20	20.5
比較例2	8.3

表7の結果より、実施例20の皮膚用化粧剤及び実施例21の口紅は、いずれも比較例に比べて、耐水性及び耐油性に優れることが判る。また、実施例のものはいずれも比較例のものに比べて使用感もさっぱりしていた。一方、表8の結果より、実施例20の皮膚用化粧剤は、比較例2のものに比べて非常に紫外線防止効果に優れていることが判った。

実施例22

実施例3で調製した P-17-50 25 g、非イオン系ウレタン会合増粘剤(セルボ社製、SER AD FX1100) 0.3 g 及び顔料 1 g 及び水 73.7 g を混合してマニキュア液(爪ワニス)を調製した。

得られたマニキュア液は、高度に耐水性であり、爪に塗布して得られる被膜は、水中で1時間攪拌後でも破損せずに完全な状態を維持した。得られた被膜は剥がれることなく、爪のケラチンに適度に接着し、粘着性はなく耐引掻性を示した。従って、このマニキュア液は、爪に容易に塗布することができ、極めて良好な光沢と耐久性を示すことが判る。

実施例23

トリエタノールアミンステアレート 11.8 g、蜜ロウ 5 g、カルナバロウ 3 g 及びパラフィン 1 g を混合し 85℃に昇温した後、黒色の酸化鉄 5 g を添加混

48

合して混合液を得た。次いで、アラビアゴム 2 g 及びヒドロキシエチルセルロース(アメルコール社製、セロサイズ QP) 1.2 g を、85℃に昇温した製剤用水 46 g に添加した後、ホモジナイザーで処理しながら最初に調製した混合液を添加し、30℃に冷却した。最後に、実施例 1 で調製した P-17-70 25 g を加えて攪拌し、マスカラ用組成物を調製した。

実施例 24

実施例 1 で調製した P-17-70 5 g、ナトリウムラウリルエーテルサルフェート 15 g、ココイルバタイン 32%水溶液(キメックス社製、Chimexane HC) 3 g、芳香剤及び防腐剤微量、水 77 g によりシャンプーを調製した。

実施例 25

実施例 1 で調製した P-17-70 5 g、芳香剤、染料及び防腐剤微量、水 95 g により毛髪造形用ローションを調製した。このローションをシャンプー後の毛髪に塗布したところ、髪型に良好な形状保持力が付与され、且つ毛髪に優れた光沢が認められた。

実施例 26

実施例 1 で調製した P-17-70 3 g、芳香剤、染料及び防腐剤微量、水 97 g によりヘアースプレー用液を調製した。得られたヘアースプレー用液を、ポンプフラスコ中に充填し、頭髪に塗布したところ、髪型に良好な形状保持力が付与され、且つ毛髪に優れた光沢が認められた。

実施例 27

実施例 15 で調製した P-17-70 のフィルムが、図 7 に示すとおり、380 nm より長波長領域で透明性に優れるので、このフィルムは、光ファイバーとしてのコア層に有用であることが判る。また、同様なフィルムについて、25℃にてナトリウム D 線を用いて屈折率を測定したところ、1.49 であった。更に、実施例 1 で調製した P-17-70 を用いて、熔融石英ガラス上にキャスト法により、膜厚 80 μ m のフィルムを成形した。このフィルムの伝搬損失を、He-Ne レーザー光(波長=632.8 nm)を使用して測定したところ、0.8 dB/cm であった。これらの結果より、得られたフィルムは、光学特性に優れ、光ファイバー

用素材として有用であることが判る。

実施例 28

3,4'-DAPE 0.005 mol、PDMS-dNH₂ 0.0025 mol (分子量 1680)、及びトリエチルアミン 0.015 mol を、反応溶媒(DMAc:THF=1:2) 25 ml に溶解し、反応液(a)を調製した。また、IPC 0.0075 mol を、上記と同じ反応溶媒 25 ml に溶解し反応液(b)を調製した。更に、IPC 0.00075 mol を、上記と同じ反応溶媒 1 ml に溶解し反応液(c)を調製した。更にまた、エタノール 0.0008 ml を、上記と同じ反応溶媒 1 ml に溶解し反応液(d)を調製した。

反応液(a)をフラスコに注入し、反応液(b)を冷媒使用可能な滴下ロートに注入した。冷媒を用いて、滴下ロートとフラスコ浴とを 0℃に保持し、攪拌下、反応溶液(b)を滴下した。1時間後、反応溶液(c)を加え、更に5分後にトリエチルアミン 0.0015 mol を加え、更にその5分後、反応溶液(d)を加えた。次に、冷媒浴を外して更に50分間攪拌を続けた。

得られた溶液を500mlのろ紙で濾過後、得られた重合液について、1リットルの精製水を用いて再沈澱を行なった。沈澱物を取り出し、60℃で一晩乾燥後、THF 60 g に再溶解し、精製水:メタノール=1:1(体積比)の溶液1リットルを用いて再沈澱を行なった。

得られた沈澱物を、再度60℃で一晩乾燥後、THF 50 g に再溶解し、0.5 μm のポリテトラフルオロエチレン製のメンブランフィルターを備えた加圧濾過器を用いて濾過した。更に、精製水:メタノール=1:1(体積比)の溶液1リットルを用いて再沈澱を行ない、60℃で一晩、120℃で4時間乾燥させ、ポリジメチルシロキサン-ポリアミド共重合体(以下、PASと略す)を得た。

実施例 29

アセトンで洗浄したプレス用アルミシート上に、プレス用スペーサー(厚さ500 μm、5 cm×5 cmの穴が開いた金属片)を置き、このスペーサーの穴の中に実施例28で調製したPASを1.25~1.40 g 載置し、続いて、洗浄したアルミシートを被せた。この試料をプレス機(TOYOSEIKI 社製、商品名 Mini Test

50

Press-10”)の試料台に設置し、200℃で10分間放置した。続いて、200℃に保持したまま、10MPaの圧力を加え、10分間放置後、冷却して室温に戻した。次に、得られたPASシートを、カッターにて15mm×50mmに切り出し、各種表面処理を行なうためのPAS試験片を作製した。

実施例30

実施例29で調製したPAS試料片を、50mlのサンプル管中に吊るし、中蓋を利用してサンプル管の口を90%塞いだ。オゾン発生装置(日本オゾン(株)製、形式0-3-2)に、酸素を0.3L/min.の条件で送り込み、100ボルト(V)の条件でオゾンを発生させ、塩化ビニル製のチューブを通して先のサンプル管に導いた。オゾン処理は常温、常圧で30分間行ない、オゾン処理PAS試験片を調製した。

実施例31

実施例29で調製したPAS試料片を、両面接着テープを用いて、厚さ0.2mmの、約20cm×20cmのテフロンシートに貼りつけた。シート毎にコロナ処理装置(春日電機(株)製、AGI-021S型)のベルトコンベアに載せ、PAS試料片に対してコロナ放電を行ない、コロナ放電PAS試験片を調製した。処理条件としては、ベルトコンベアの手速を74.1mm/sに設定し、放電出力150Wで5回、300Wで1回行なった。

実施例32

実施例29で調製したPAS試料片を、常圧プラズマ処理装置にセットし、15分間ヘリウムガスを流した。次に、5分間1.6kV、20kHzの条件でヘリウムプラズマを照射し、常圧プラズマ処理PAS試験片を調製した。

実施例33

実施例32で調製した常圧プラズマ処理PAS試料片を、ポリエチレングリコール(Mw=200、末端OH)(以下、PEGと略す)に10分間浸漬後、ヘリウムガスに10～20分間接触させた。続いて、110℃に加温したPEGを通してヘリウムガスを3000sec/cm³の条件で流しながら、1.6kV、20kHzの条件で5分間プラズマ照射した。更に、ヘリウムガスを5分間流し、PEG

処理PAS試験片を調製した。

実施例34

実施例29で調製したPAS試料片を、プラズマ処理装置(SAMCO社製、Model PD-2)の電極上に置き、0.1 Torr になるように空気を供給し、50W、10分間の条件で高周波電圧をかけることでプラズマを発生させ、PASのプラズマ処理を行ない、減圧プラズマ処理PAS試験片を調製した。

実施例35

実施例29で調製したPAS試料片を、MPC-SMA共重合体(組成モル比9:1、分子量100000)(以下、PMSと略す)の5%水溶液に室温で3時間浸漬後、自然乾燥し、PMS吸着処理PAS試験片を作製した。なお、リンス処理は行っていない。

実施例36

実施例29で調製したPAS試料片を、100℃に加温したホットプレート上に載置し、ガラス製のTLC染色用霧吹きにコンプレッサーを接続し、MPC-BMA共重合体(組成モル比3:7、分子量280000)(以下、PMBと略す)の5重量%エタノール溶液を30秒間程度吹き付け、PMBコートPAS試験片を調製した。

実施例37

MPC-アリルアミン)(組成モル比99:1、 M_w 1000000、 $M_w/M_n=5.7$)(以下、PMAと略す)を、水40mlに溶解し、0.1N-HClを用いてpH約4にし、加えたPMA中におけるアミン量の10倍モルの水溶性カルボジイミドを加えた。次に、実施例34で得られた減圧プラズマ処理PAS試験片3枚をこの溶液中に入れ一晩放置した。この試料を約50mlの精製水で10回リンスした後、自然乾燥し、PMA固定化PAS試験片を調製した。

参考例1

実施例29～37で調製した各種処理PASについて、島津製作所社製、ESCA-3300を用いて、X線光電子分光(XPS)の測定を行った。積算回数は8回とし、標準の条件で行なわれた。結果を表9に示す。

表 9

		C1 (1S ₁)	C1 (1S ₂)	C1 (1S ₃)	N (1S ₁)	O (1S ₁)	Si (2P)	P (2P)
実施例 29	RUN 1	47.46	7.11	1.66	1.77	20.23	21.76	未測定
	RUN 2	47.68	6.68	1.70	1.43	20.55	21.96	未測定
実施例 30	RUN 1	39.23	10.35	2.79	1.62	23.30	22.60	0.10
実施例 31	RUN 1	32.36	5.72	1.21	1.04	32.58	27.08	0.02
	RUN 2	33.35	4.89	2.15	0.92	32.46	26.24	0.00
実施例 32	RUN 1	39.89	6.70	1.11	1.68	28.21	22.40	未測定
	RUN 2	35.74	8.44	2.62	1.56	28.26	23.38	未測定
実施例 33	RUN 1	26.70	12.47	0.24	0.70	35.26	24.64	未測定
	RUN 2	28.69	12.68	1.46	0.67	34.54	21.96	未測定
実施例 34	RUN 1	17.85	12.06	9.42	5.70	41.08	13.88	未測定
	RUN 2	26.14	10.93	5.89	3.70	35.12	18.22	未測定
実施例 35	RUN 1	40.96	10.71	3.29	1.53	21.49	21.78	0.23
	RUN 2	43.17	10.26	1.36	1.52	21.48	21.93	0.27
実施例 36	RUN 1	45.21	15.23	4.62	1.26	21.83	10.30	1.54
	RUN 2	40.28	18.66	2.92	1.65	22.02	13.28	1.20
実施例 37	RUN 1	32.65	14.44	0.51	0.75	27.73	22.97	0.94
	RUN 2	37.03	9.31	0.51	0.56	27.09	24.69	0.82

この結果より、いずれの方法を用いても、PAS試験片の表面の化学組成が変化することが確認された。特に、MPCポリマーをコートすると、MPC由来と考えられるリン元素が表面に出現すると同時に、PAS由来と考えられる窒素元素量が減少することが確認された。

参考例 2

実施例 29～37で調製した各種処理PASについて、(株)オリエンテック製のDCA-20を用いて、動的接触角を測定した。条件は、浸漬速度10mm/min、浸漬長さ30mm、25℃とした。

得られたチャートは、直線とギザギザがあり、データの信頼性が異なると考えられた。そこで、データの信頼性を表す尺度として、直線を○、ギザギザを×、中間を△とした。動的接触角と共にその結果を表10に示す。なお、ギザギザなチャートでは、直線部分を選んで接触角を求めた。表中の θA は前進接触角を、 θR は後退接触角を、 $\Delta \theta$ は、前進接触角と後退接触角の差を示す。

表 10

		信頼性	θA	θR	$\Delta \theta$
実施例 29	RUN 1	○	105	76	29
	RUN 2	○	105	75	30
実施例 30	RUN 1	○	115	49	66
	RUN 2	○	108	51	56
実施例 31	RUN 1	△	92	61	32
	RUN 2	△	98	63	35
実施例 32	RUN 1	○	98	66	32
	RUN 2	○	101	77	25
実施例 33	RUN 1	△	62	42	21
	RUN 2	△	62	41	21
実施例 34	RUN 1	○	57	42	15
	RUN 2	△	49	38	11
実施例 35	RUN 1	○	104	49	55
	RUN 2	○	100	52	48
実施例 36	RUN 1	○	106	25	81
	RUN 2	○	106	51	56
実施例 37	RUN 1	○△	33	27	6
	RUN 2	○△	52	28	24

この結果より、いずれの表面処理を行なった材料も水の接触角に変化が生じ、表面組成が何らかの変化を受けていることが確認できた。

参考例 3

実施例 31 (処理 II)、実施例 36 及び 37 で調製した各種処理 P A S 試験片に、食器洗い用液体洗剤 (商品名ファミリーフレッシュ、花王社製) を十分付け、親指と人差し指で力強く擦った。続いて、各試験片を水道水で洗浄後、精製水でリンスし、乾燥し、洗剤による擦り洗い後のサンプルを得た。得られた各サンプルについて、参考例 2 と同様に動的接触角を測定し、各種試験片の洗剤で洗浄した後の水濡れ性評価とした。結果を表 11 に示す。

表 1 1

		信頼性	θA	θR	$\Delta \theta$
実施例 3 1	RUN 1	○△	1 0 7	7 1	3 5
	RUN 2	○△	1 0 4	7 9	2 5
実施例 3 6	RUN 1	○	1 0 3	4 7	5 7
実施例 3 7	RUN 1	△	6 6	3 8	2 8

表 1 1 より、実施例 3 0 の試験片では、接触角が増大し、親水性が減少しているが、実施例 3 6 及び 3 7 の試験片では、過激な試験であるにもかかわらず、洗浄前の接触角を保持していることが確認された。吸着処理した MPC ポリマーは、界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウムに浸漬することで、擦らなくても MPC ポリマーが剥がれ落ちることが知られている。従って、実施例 3 6 及び 3 7 の試験片では、かなりの耐久性で MPC ポリマーがコートされていることが判る。

実施例 3 8

1 1 0 m l のスクリー管に、3, 4'-DAPE (0.005mol)、PDMS-NH₂ (M_w : 1680) 4. 2 0 g (0.0025mol)、トリエチルアミン 1. 5 2 g (0.015mol) を計り入れ、溶媒としての DMA c : T H F (1 : 2) の混合溶媒 2 5 m l に溶解させ氷冷下に保った。また、別の容器に IPC 1. 5 2 g (0.0075mol) を計りとり、溶媒としての DMA c : T H F (1 : 2) の混合溶媒 2 5 m l に溶解し、前記スクリー管に入れて 3 0 分間攪拌した。室温に戻して更に 3 0 分間攪拌し、塩化アセチル 5 9 m g (0.00075mol)、トリエチルアミン 7 6 m g (0.00075mol) を加えて 3 0 分間攪拌した。エタノール 3 5 m g (0.00075mol) を加えて 3 0 分間攪拌した。次いで、水 1 リットルに再沈澱を 2 回行ない、得られた P A S を真空乾燥させ、重合物を得た。

ここで、重合物の乾燥重量を測定することで収率を算出した。

また、分子量の測定は G P C 装置を用い、試料濃度を約 4 m g / m l として、1 回のインジェクションに 2 0 μ l 用い、溶離液に DMA c : M E K = 3 : 1 0 (容積比) に、1 0 m m o l の塩化リチウムを加えた溶媒を用い、G P C カラムに P L Laboratories 社製の Mixed-B を 2 本用い、4 0 °C、流量 1. 0 0 m l / m i n .

55

の条件で、PEGを標準物質として測定した。

更に、得られた重合物0.4gを、180℃、10MPaの条件でプレスした。得られた加熱加圧成形膜の透明性は目視により判断し、透明性の高いものを○、白濁し、透明性がないものを×、僅かに白濁しているが実質的に透明なものを△とした。また、得られた加熱加圧成形膜の1ヶ月後の黄ばみ(変色)を目視によって判断し、黄ばみのないものを○、黄ばみのあるものを×とした。結果を表12に示す。

実施例39～50

重合溶媒を表12に示す溶媒に変更した以外は、実施例38と同様に共重合体及び加熱加圧成形膜を得、各評価を行なった。結果を表12に示す。

比較例4

3,4'-DAPE 100.12g (0.5mol)、トリエチルアミン塩酸塩 161.02g (1.2mol)及びトリエチルアミン 101.19g (1mol)を、クロロホルム 2130.49g に溶解した。得られた溶液に、氷冷下、IPC 152.265g (0.75mol)をクロロホルム 2498.7g で溶解した溶液を加え、1時間攪拌した。その後、PDMS-NH₂ (M_w ; 1680) 420g (0.25mol)、トリエチルアミン 50.595g (0.5mol)を、クロロホルム 1332.96g で溶解した溶液を加え、更に1時間攪拌した。メタノール-エタノールの混合溶媒30リットルに再沈澱を2回行ない、得られたPASを真空乾燥させ、重合物及び加熱加圧成形膜を得、実施例38と同様な評価を行なった。結果を表12に示す。

表 1 2

	溶媒 (比率)	収率 (%)	分子量測定(GPC)		加熱加圧成形膜		
			Mw $\times 10^4$	Mw/Mn	成型性	透明性	黄ばみ
実施例38	DMAc/ THF(1/2)	83	3.36	2.37	○	△	○
実施例39	CH ₃ CN/ THF(1/2)	90	5.61	1.91	○	△	○
実施例40	CH ₃ CN/ ジグライム (1/2)	83	4.31	1.85	○	○	○
実施例41	CH ₃ CN/ ジオキサン (1/2)	71	3.50	1.70	○	△	○
実施例42	DMAc/ THF(1/9)	100	2.84	2.09	△	○	○
実施例43	DMAc/ THF(1/4)	97	2.90	2.32	△	○	○
実施例44	DMAc/ THF(1/2)	94	2.42	2.86	○	○	○
実施例45	DMAc/ THF(1/1)	92	1.97	2.02	○	○	○
実施例46	DMAc/ DME(1/2)	94	2.17	1.93	○	○	○
実施例47	DMAc/ ジグライム (1/2)	76	2.48	1.91	△	△	○
実施例48	DMAc/ ジオキサン (1/2)	90	2.00	2.21	△	△	○
実施例49	CH ₃ CN/ THF(1/2)	99	2.68	2.20	○	○	○
実施例50	CH ₃ CN/ THF(1/2)	91	4.23	2.72	○	△	○
比較例4	ポリオキシエチレン塩酸塩	53.2	15.9	3.54	×	×	×

57

請求の範囲

1) 式(1)で表される、両末端にアミノ基を有し、且つジアルキルシロキサン連鎖を有するアミノ化合物と、

$$\text{H}_2\text{N}-\text{R}^1-(\text{Si}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-\text{O})_{n^1}-\text{Si}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-\text{R}^1-\text{NH}_2 \cdots (1)$$

(式中 R^1 は、炭素数1～10の二価の有機基を示し、 R^2 及び R^3 は、同一若しくは異なる基であつて、炭素数1～7の有機基を示し、 n^1 は5～200の整数を示す。)

式(2)で表されるジアミノ化合物と、

$$\text{H}_2\text{N}-\text{A}^1-\text{NH}_2 \cdots (2)$$

(式中 A^1 は炭素数1～20の二価の有機基を示す。)

式(3)で表されるジカルボン酸クロリドと、

$$\text{ClCO}-\text{B}-\text{COCl} \cdots (3)$$

(式中 B は、炭素数1～20の二価の有機基を示す。)

を重合反応させて、共重合体中の $-\text{R}^1-(\text{Si}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-\text{O})_{n^1}-\text{Si}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-\text{R}^1-$ と、 $-\text{A}^1-$ との組成比が1:0.01～100の範囲であり、且つ末端がアミノ基を含むポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体(A)を得た後、得られた共重合体(A)に、炭素数2～8のアシルクロリドを反応させて得たポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体。

2) 式(1)で表されるアミノ化合物と、式(2)で表されるジアミノ化合物と、式(3)で表されるジカルボン酸クロリドとの重合反応を、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、アセトン、メチルエチルケトン、ジグライム、酢酸メチル、酢酸エチル及びこれらの混合物からなる群より選択される溶媒中において、 $-80^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ の条件下で行い、且つ炭素数2～8のアシルクロリドを反応させて得られた共重合体を、炭素数1～8のアルコール、水及びこれらの混合物からなる群より選択される溶液を用いて精製した請求の範囲1に記載のポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体。

3) 式(1)で表される、両末端にアミノ基を有し、且つジアルキルシロキサン連鎖

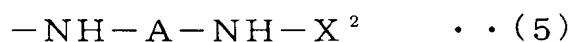
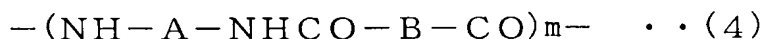
を有するアミノ化合物と、式(2)で表されるジアミノ化合物と、式(3)で表されるジカルボン酸クロリドとを重合反応させて、共重合体中の

$$-R^1-(Si(R^2)(R^3)-O)_n^1-Si(R^2)(R^3)-R^1-$$

と、 $-A^1-$ との組成比が1:0.01~100の範囲であり、且つ末端がアミノ基を含むポリジアルキルシロキサン-ポリアミド共重合体(A)を得た後、得られた共重合体(A)に、式(3)で表されるジカルボン酸クロリドを反応させ、次いで、炭素数1~8の一価の水酸基含有化合物、炭素数1~8の一価のアミノ基含有化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される化合物を反応させて得たポリジアルキルシロキサン-ポリアミド共重合体。

4) 式(1)で表される、両末端にアミノ基を有し、且つジアルキルシロキサン連鎖を有するアミノ化合物と、式(2)で表されるジアミノ化合物と、式(3)で表されるジカルボン酸クロリドとを、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、アセトン、メチルエチルケトン、ジグライム、酢酸メチル、酢酸エチル及びこれらの混合物からなる群より選択される溶媒中において、 $-80^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ の条件下で重合反応させ、且つ炭素数1~8の一価の水酸基及び一価のアミノ基からなる群より選択される化合物を反応させた後の共重合体を、炭素数1~8のアルコール、水及びこれらの混合物からなる群より選択される溶液を用いて精製した請求の範囲3に記載のポリジアルキルシロキサン-ポリアミド共重合体。

5) 式(4)で表される主鎖、式(5)で表される末端及び式(6)で表される他方の末端で表される共重合体であって、



式中 X^1 及び X^2 は、 $-COR^4$ 、 $-CO-B-COR^5$ (但し、 R^4 は炭素数1~7の有機基を示し、 R^5 は、水酸基、 $-OR^6$ 又は $-NHR^6$ (但し、 R^6 は、炭素数1~7の有機基を示す)を示し、Bは、炭素数1~20の二価の有機基を示す。)又は水素原子を示す。Aは、 $-R^1-(Si(R^2)(R^3)-O)_n^1-Si(R^2)(R^3)-R^1-$ (但し、 R^1

は炭素数 1 ～ 10 の二価の有機基を示し、 R^2 及び R^3 は同一若しくは異なる基であって、炭素数 1 ～ 7 の有機基を示し、 n^1 は 5 ～ 200 の整数を示す) 又は炭素数 1 ～ 20 の二価の有機基を示す。B は、炭素数 1 ～ 20 の二価の有機基を示す。 m は 5 ～ 200 の整数を示す。)

共重合体中の A としての $-R^1-(Si(R^2)(R^3)-O)n^1-Si(R^2)(R^3)-R^1-$ と、A としての炭素数 1 ～ 20 の二価の有機基との組成比が 1 : 0.01 ～ 100 の範囲であり、且つ共重合体中の X^1 及び X^2 が水素原子である割合が、全末端に対して 10% 以下であるポリジアルキルシロキサナーポリアミド共重合体。

6) 請求の範囲 5 に記載のポリジアルキルシロキサナーポリアミド共重合体の製造方法であって、

式(4)で表される主鎖、式(5)で表される末端及び式(6)で表される他方の末端で表され、A としての $-R^1-(Si(R^2)(R^3)-O)n^1-Si(R^2)(R^3)-R^1-$ と、A としての炭素数 1 ～ 20 の二価の有機基との組成比が 1 : 0.01 ～ 100 の範囲である共重合体(A)を得た後、以下の工程(I)又は工程(II)を行うポリジアルキルシロキサナーポリアミド共重合体の製造方法。

工程(I) : 共重合体(A)に、炭素数 2 ～ 8 のアシルクロリドとを反応させて、共重合体(A)中の X^1 及び X^2 の水素原子をアルキルアミド化し、得られる共重合体中の末端全体に対して、前記 X^1 及び X^2 が水素原子である割合を 10% 以下とする工程、

工程(II) : 共重合体(A)に、式(3)で表されるジカルボン酸クロリドを反応させ、次いで、炭素数 1 ～ 8 の一価の水酸基含有化合物、炭素数 1 ～ 8 の一価のアミノ基含有化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される化合物を反応させて、共重合体中の X^1 及び X^2 の水素原子である割合を 10% 以下とする工程。

7) 請求の範囲 1、3 又は 5 項に記載のポリジアルキルシロキサナーポリアミド共重合体の少なくとも 1 種を含む成形材料を成形することによって得られた成形物。

8) 前記成形が、加熱成形であり、前記成形材料に含有される溶媒を実質的に除去して得た請求の範囲 7 に記載の成形物。

9) 前記成形後、エネルギー線を照射して架橋させて得た請求の範囲 7 に記載の成

形物。

10) 前記成形後、表面を化学変性させて得た請求の範囲 7 に記載の成形物。

11) 前記成形後、表面に、親水性モノマーユニットと疎水性モノマーユニットとの組成比が 1 : 0.01 ~ 100 の共重合体を含む膜を形成した請求の範囲 7 に記載の成形物。

12) 前記成形後、表面に、親水性モノマーユニット及び疎水性モノマーユニットの組成比が 1 : 0.01 ~ 100 の共重合体を含む成形物を固着し一体化した請求の範囲 7 に記載の成形物。

13) 請求の範囲 7 に記載の成形物を含む眼科用材料。

14) 請求の範囲 7 に記載の成形物を含む医療用材料。

15) 請求の範囲 1 に記載のポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体、及び請求の範囲 7 に記載の成形物の少なくとも 1 種を含む化粧品組成物。

16) 請求の範囲 1 に記載のポリジアルキルシロキサンーポリアミド共重合体、及び請求の範囲 7 に記載の成形物の少なくとも 1 種を含む電子材料。

1 / 5

図 1

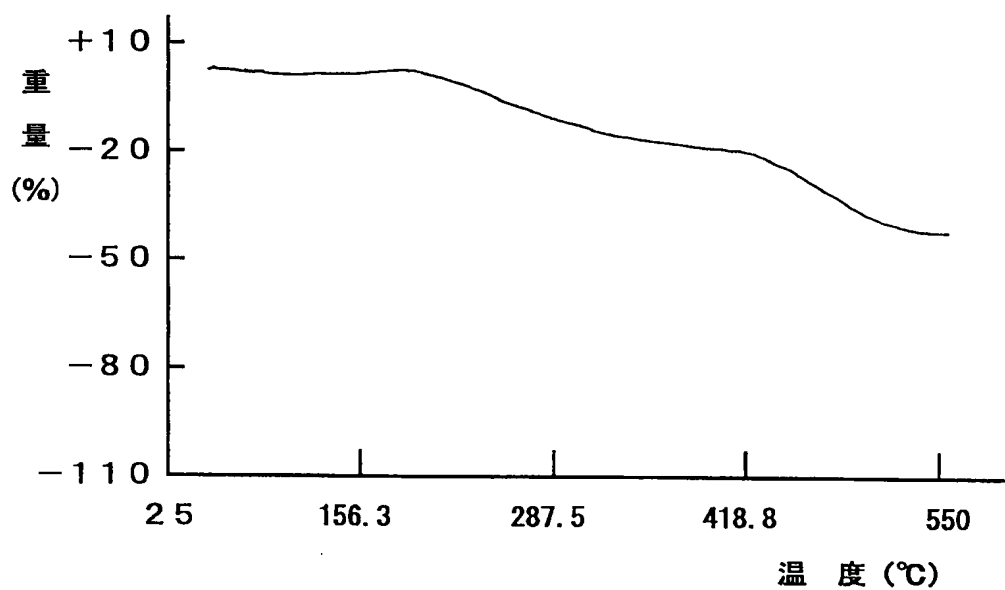
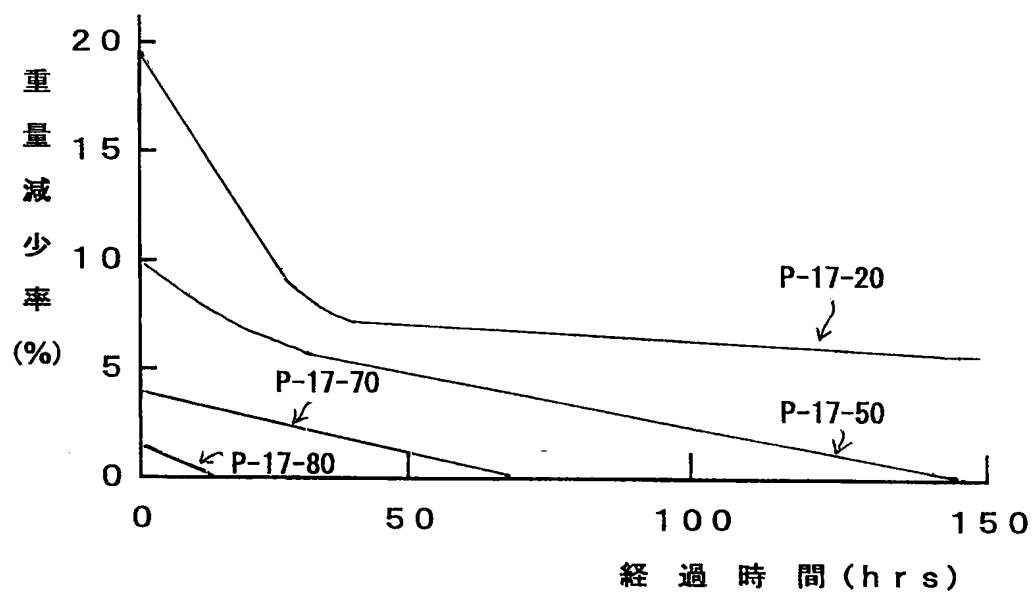
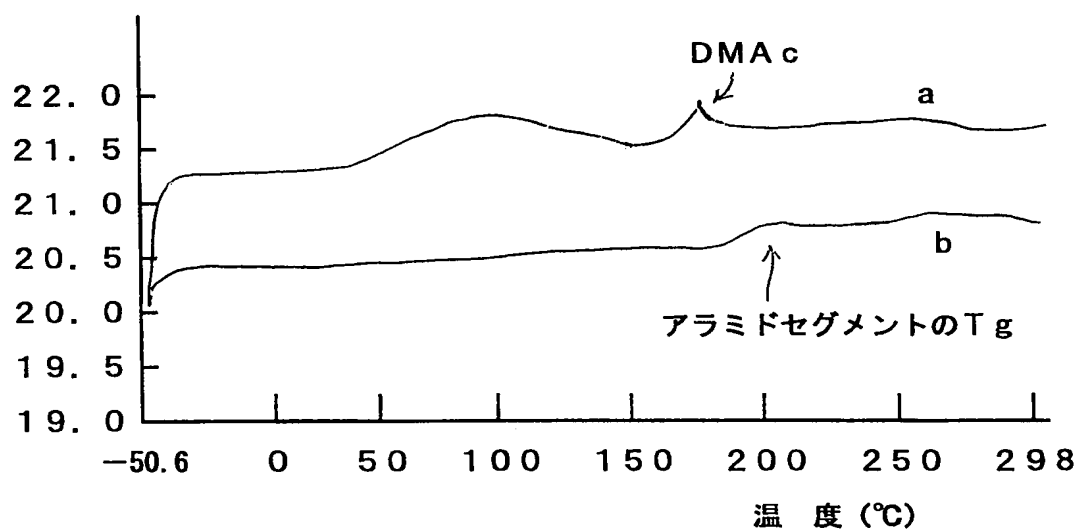


図 2



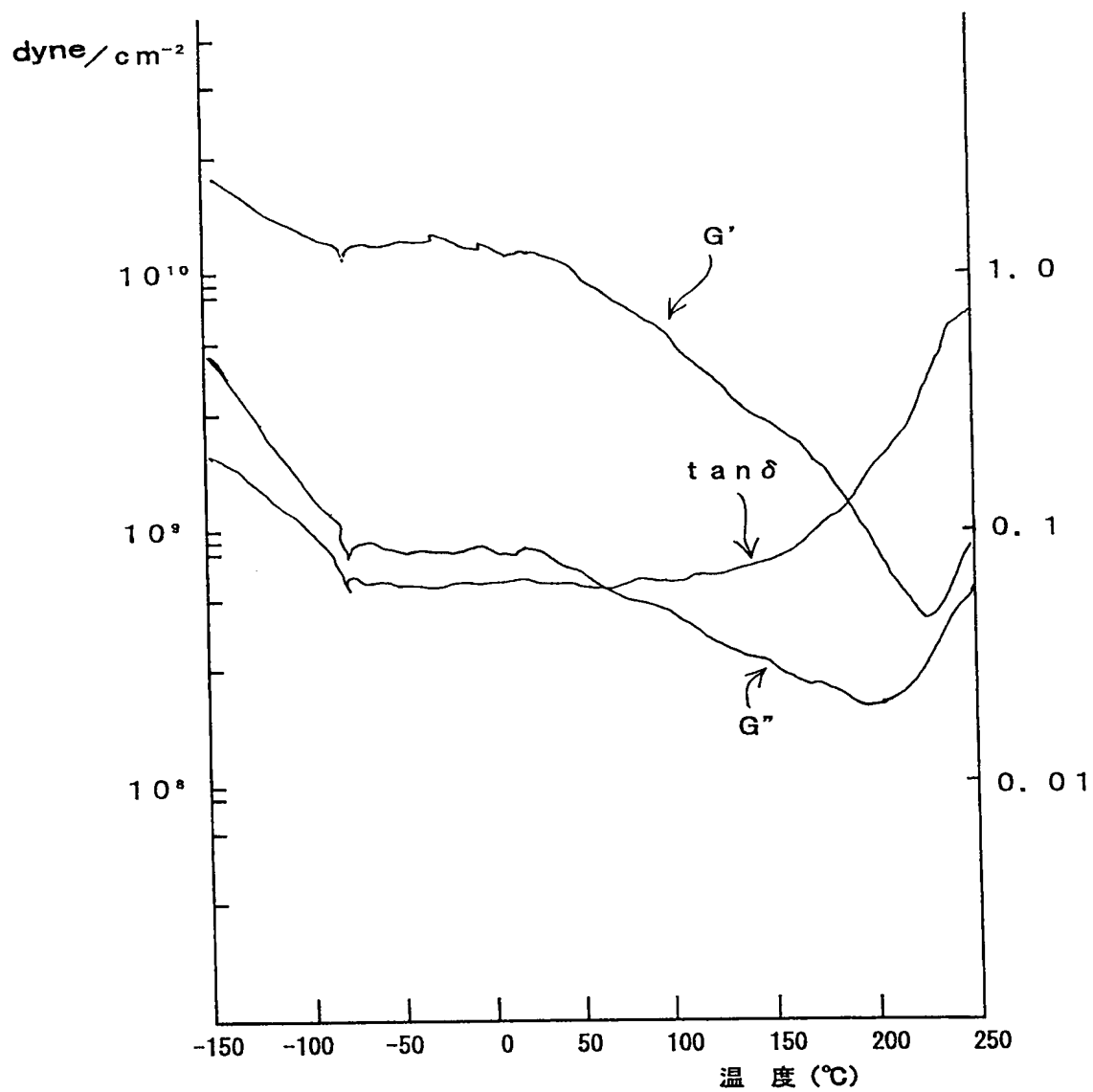
2 / 5

図 3



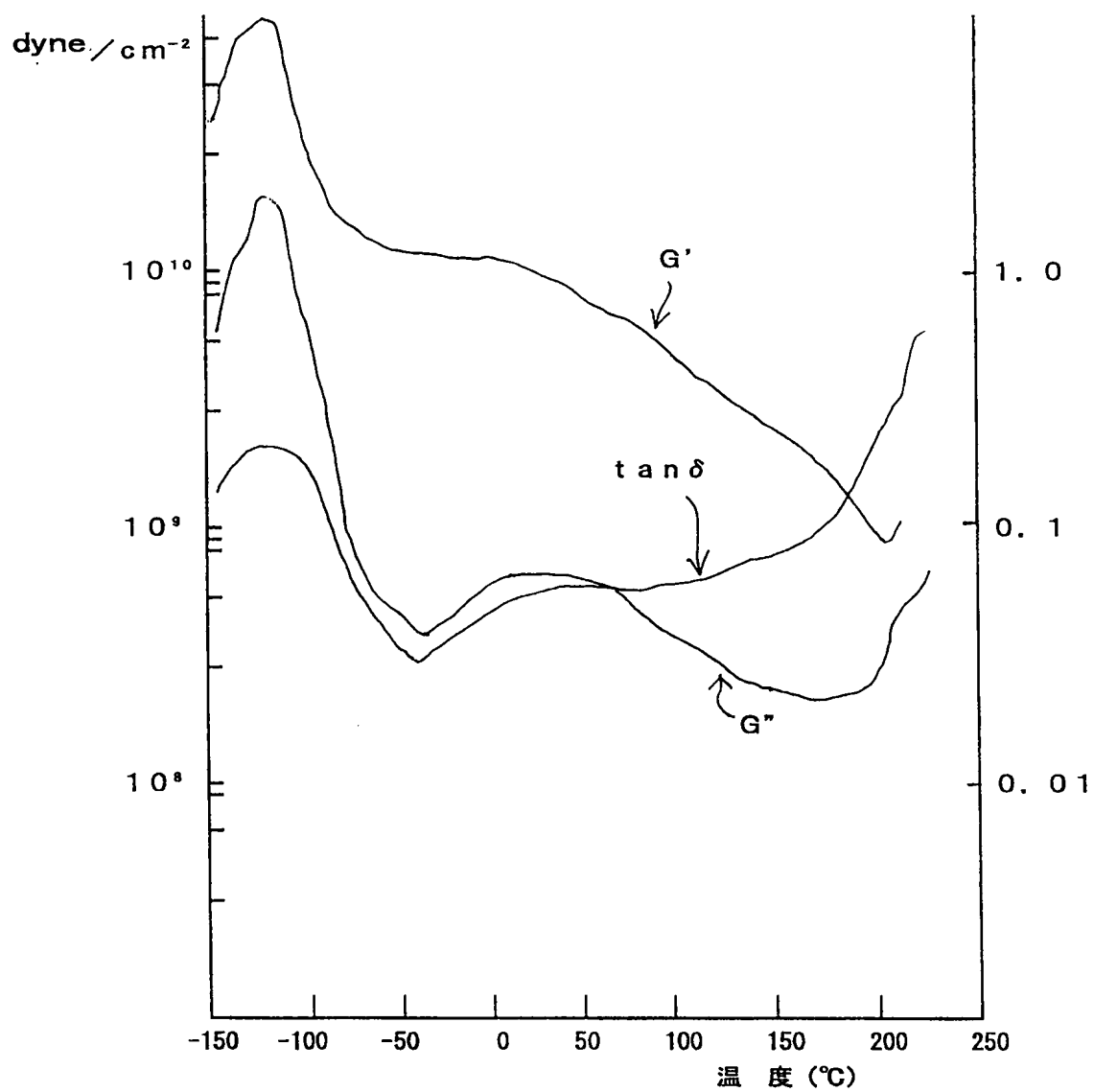
3 / 5

图 4



4 / 5

図5



5 / 5

図 6

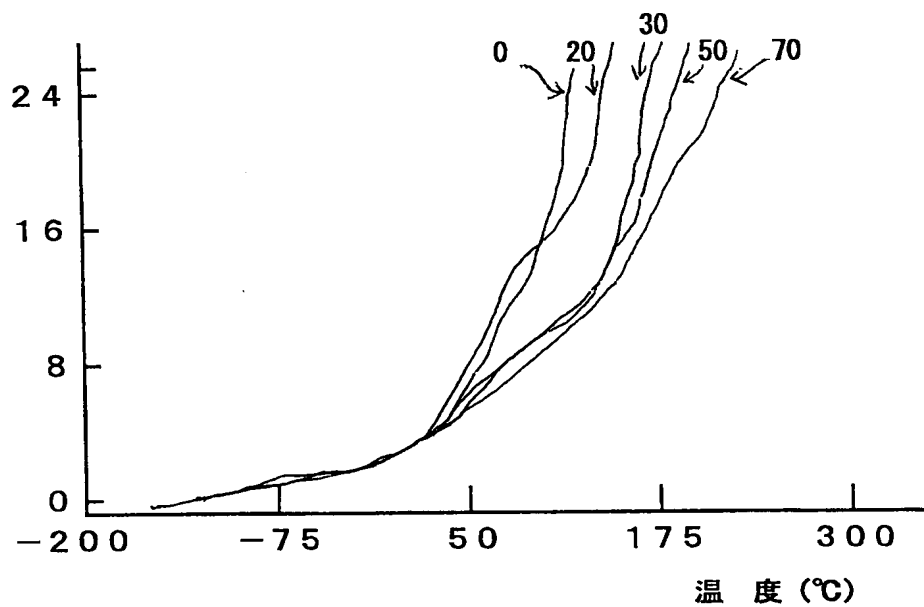
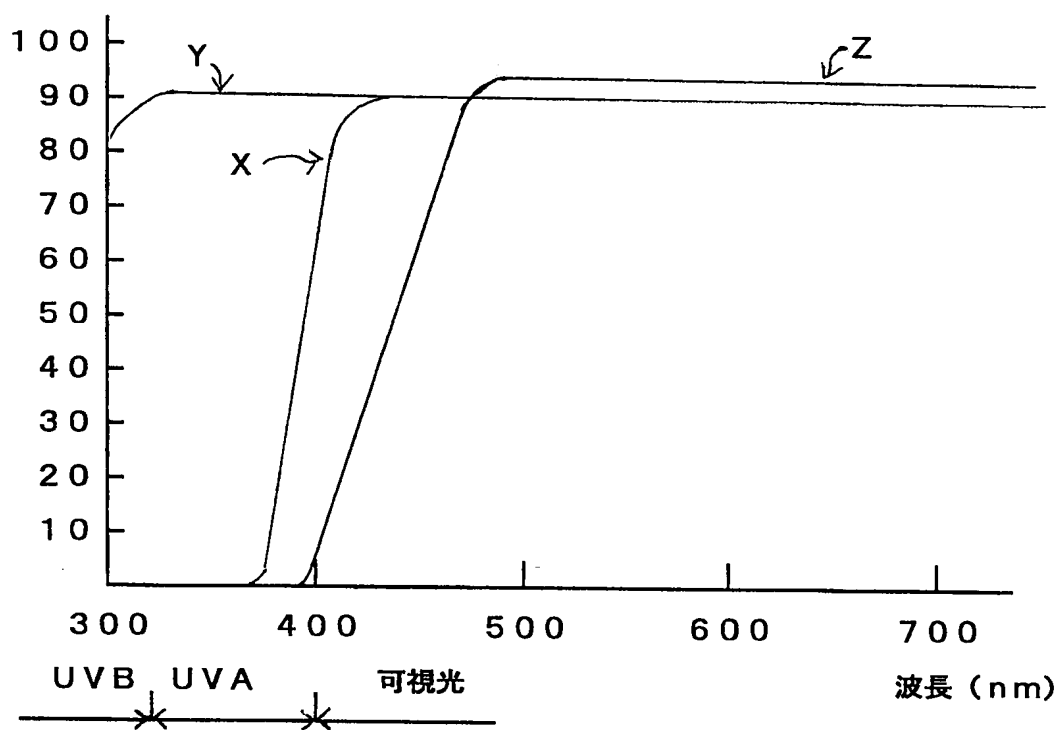


図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04388

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁶ C08G69/42, A61K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ C08G69/00-69/50, A61K7/00-7/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-59826, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 05 March, 1996 (05.03.96), Claim; page 5, column 8, line 23 to page 6, column 9, line 24 (Family: none)	1-16
A	JP, 62-223228, A (Sumitomo Bakelite Company, Limited.), 01 October, 1987 (01.10.87), Claim; page 4, upper right column, lines 19-20, (Family: none)	1-16
A	JP, 2-269122, A (Dow Corning Corporation), 02 November, 1990 (02.11.90), Claim, & EP, 377447, A2	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 November, 1999 (09.11.99)

Date of mailing of the international search report
24 November, 1999 (24.11.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/04388

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int Cl⁶ C08G69/42, A61K7/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁶ C08G69/00-69/50, A61K7/00-7/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 8-59826, A (三井東圧化学株式会社) 5. 3月. 1996 (05. 03. 96) 特許請求の範囲, 第5頁第8欄第23行~第6ページ第9欄第24行 (ファミリーなし)	1-16
A	J P, 62-223228, A (住友ベークライト株式会社) 1. 10月. 1987 (01. 10. 87) 特許請求の範囲, 第4頁右上欄第19~20行 (ファミリーなし)	1-16
A	J P, 2-269122, A (ダウ コーニング コーポレーション) 2. 11月. 1990 (02. 11. 90) 特許請求の範囲 & EP, 377447, A2	1-16

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 11. 99

国際調査報告の発送日

24.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

印

4 J

9738

電話番号 03-3581-1101 内線 3457